

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Josip Ivanjko

Zagreb, 2013.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Dražen Lončar, dipl. ing.

Student:

Josip Ivanjko

Zagreb, 2013.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Draženu Lončaru na pruženoj pomoći i potpori tijekom izrade rada.

Također se zahvaljujem svim profesorima i asistentima koji su mi omogućili stjecanje znanja potrebnih za izradu rada te općenito za buduću inženjersku karijeru.

Josip Ivanjko



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

Mat. br.:

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

Naslov rada na
engleskom jeziku:

Opis zadatka:

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

Predviđeni datumi obrane:

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zvonimir Guzović

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	IX
SUMMARY	X
1. UVOD.....	1
2. DEFINICIJA GORIVOG ČLANKA.....	2
3. PREGLED OSNOVNIH TIPOVA GORIVIH ČLANAKA	4
3.1. PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell).....	4
3.2. AFC (Alkaline Fuel Cell).....	5
3.3. PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	6
3.4. MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	8
3.5. SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	9
4. GORIVA ZA GORIVE ČLANKE	11
5. TRŽIŠNE PRIMJENE GORIVIH ČLANAKA	14
5.1. Kogeneracija s gorivim člancima.....	14
5.2. Izvedba s turbinom.....	20
6. CHP postrojenje s SOFC gorivim člancima	21
7. PRIMJERI MATEMATIČKIH MODELA	23
7.1. 3D ravninski model	23
7.2. Model sa cilindričnom (tubularnom) geometrijom	24
8. KOMERCIJALNI SOFC MODELI	27
8.1. „STAR-CD/Prostar“ programski paket.....	27
8.2. Model u paketu Fluent	28
9. MATEMATIČKI OPIS GORIVOG ČLANKA	30
9.1. Osnovni pojmovi.....	30
9.1.1. Promatrani SOFC članak	30
9.1.2. Promjena entalpije. Gibbsova energija. Nernstov potencijal.....	31
9.1.3. Faraday-ev zakon elektrolize	34
9.1.4. Stupanj iskorištenja goriva. Stupanj pretička zraka	36
9.1.5. Ulazni molarni protoci goriva i zraka. Ekvivalentni protok vodika	37
9.1.6. Stupanj djelovanja gorivog članka	40
9.1.7. Stehiometrijska matrica. Brzine reakcija	41
9.1.8. Opća konvekcijsko – difuzijska jednadžba	44
9.2. Jednadžba očuvanja mase	46
9.3. Jednadžba očuvanja energije.....	49
9.4. Elektrokemijski model	53
10. STACIONARNO STANJE	58

10.1. Metoda konačnih diferencija (MKD).....	58
10.2. Jednadžbe stacionarnog stanja	61
10.3. Rezultati stacionarnog modela	63
10.4. Utjecaj molarnog protoka zraka	67
11. NESTACIONARNO STANJE.....	69
11.1. Utjecaj promjene nametnutog opterećenja.....	69
11.2. Promjena ulaznog protoka goriva	71
11.3. Promjena ulaznog protoka zraka.....	73
12. ZAKLJUČAK.....	76
LITERATURA.....	77
PRILOZI.....	79

POPIS SLIKA

Slika 1.	Gorivi članak (eng. <i>unit cell</i>).....	2
Slika 2.	Fuel cell stack	3
Slika 3.	PEFC kao izvor energije za pogon automobila	5
Slika 4.	NASA-in AFC modul.....	6
Slika 5.	100 kW modul tvrtke Fuji Electric	7
Slika 6.	MCFC modul 300 kW	9
Slika 7.	Postrojenje kompanije Carbon Recycling International.....	13
Slika 8.	Vaillantov ecoPOWER uređaj.....	14
Slika 9.	Unutrašnjost uređaja.....	15
Slika 10.	Uređaj BlueGen.....	16
Slika 11.	Unutrašnjost BlueGen uređaja.....	16
Slika 12.	Promjena stupnja djelovanja BlueGen s vremenom [5].....	17
Slika 13.	Rezultati odaziva na promjene snage s početka ispitivanja [5].....	18
Slika 14.	Rezultati odaziva na promjene snage nakon 1800 ciklusa [5]	19
Slika 15.	220 kW Siemens – Westinghouse modul s plinskom turbinom.....	20
Slika 16.	Primjer kogeneracijskog postrojenja s SOFC [4].....	21
Slika 17.	Prostorna shema promatranog sustava [12].....	23
Slika 18.	Profili temperature po duljini članka [12]	24
Slika 19.	Profili molarnih udjela po duljini članka [12]	24
Slika 20.	Primjer cilindrične geometrije SOFC.....	25
Slika 21.	Profili temperatura po aksijalnoj koordinati [16]	25
Slika 22.	Profil molarnih udjela po aksijalnoj koordinati [16]	26
Slika 23.	Profili temperature a različite režime strujanja goriva i zraka [14].....	28
Slika 24.	Profil temperature stacka kod puštanja u rad (eng. <i>start-up</i>) [14].....	28
Slika 25.	Raspodjela lokalne jakost struje u stacku [13]	29
Slika 26.	Profil temperature za cilindričnu geometriju članka [13]	29
Slika 27.	Promatrani SOFC članak.....	30
Slika 28.	Primjer gorivog članka	31
Slika 29.	Kontrolni volumen za izvod konvekcijsko-difuzijske jednadžbe	45
Slika 30.	Razvoj fukcije Taylorovim redom oko točke x_0	59
Slika 31.	Promjena molarnih udjela po duljini u anodnom kanalu	64
Slika 32.	Promjena temperatura po duljini	64
Slika 33.	Promjena lokalne jakost struje po duljini	65
Slika 34.	Profili temperature za 70 segmenata	66
Slika 35.	Profili molarnih udjela za 70 segmenata	66
Slika 36.	Profil jakost struje za 70 segmenata	66
Slika 37.	Promjena temperature za 4Nc	67
Slika 38.	Promjena molarnih udjela kod 4Nc.....	68
Slika 39.	Promjena lokalne jakosti struje za 4Nc	68
Slika 40.	Promjena temperature krutog djela s promjenom nametnutog opterećenja [9]	69
Slika 41.	Promjena napona s promjenom nametnutog opterećenja [9]	70
Slika 42.	Promjena lokalne jakosti struje s promjenom opterećenja [9]	71
Slika 43.	Promjena temperature krutog djela s promjenom protoka goriva [9]	72
Slika 44.	Promjena lokalne jakosti struje s promjenom protoka goriva [9]	72
Slika 45.	Promjena napona s promjenom protoka goriva [9]	73

Slika 46.	Promjena temperature krutog djela s promjenom pretička zraka [9]	74
Slika 47.	Temperatura krutog djela za tri faktora pretička zraka [9].....	74
Slika 48.	Promjena lokalne jakosti struje s promjenom protoka zraka [9]	75
Slika 49.	Promjena napona s promjenom protoka zraka [9].....	75

POPIS TABLICA

Tablica 1. Rezultati s početka ispitivanja [5]	18
Tablica 2. Rezultati nakon 1800 ciklusa [5]	19
Tablica 3. Kemijske reakcije u promatranom sustavu	31
Tablica 4. Vrijednosti ulaznih veličina.....	63

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
a	-	Stehiometrijski vektor
A	-	Stehiometrijska matrica
A_a	m^2	Površina poprečnog presjeka anodnog kanala
A_c	m^2	Površina poprečnog presjeka katodnog kanala
A_i	m^2	Površina poprečnog presjeka ploče s kanalima za gorivo
a_p	-	Stehiometrijski koeficijent produkata
A_{PEN}	m^2	Površina poprečnog presjeka PEN strukture
a_r	-	Stehiometrijski koeficijent reaktanata
C_a	mol/m^3	Ukupna molarna koncentracija plinova u anodnom kanalu
C_c	mol/m^3	Ukupna molarna koncentracija plinova u katodnom kanalu
C_p	$J/(kgK)$	Specifični toplinski kapacitet
$C_{p,s}$	$J/(kgK)$	Specifični toplinski kapacitet krutog djela
D_{hf}	m	Hidraulički promjer
E	V	Razlika potencijala članka, napon
e	C	Elementarni naboj elektrona
$E_{A,a}$	J/mol	Specifična aktivacijska energija reakcija na anodi
$E_{A,c}$	J/mol	Specifična aktivacijska energija reakcija na katodi
E_0	V	Standardni potencijal članka
$E_{A,r}$	J/mol	Specifična aktivacijska energija reakcije reformiranja
F	C/mol	Faraday-eva konstanta
h_a	J/mol	Specifična molarna entalpija smjese plinova u andonom kanalu
h_a	m	Visina anodnog kanala
h_c	m	Visina katodnog kanala
h_c	J/mol	Specifična molarna entalpija smjese plinova u katodnom kanalu
h_i	J/mol	Specifična molarna entalpija i-te komponente
I	A	Jakost struje
J	A/m^2	Prosječna jakost struje, nametnuto opterećenje
j	A/m^2	Lokalna gustoća jakosti struje
$j_{0,a}$	A/m^2	Površinska gustoća jakosti struje na anodi u ravnotežnom stanju
$j_{0,c}$	A/m^2	Površinska gustoća jakosti struje na katodi u ravnotežnom stanju
k	$W/(m^2K)$	Koeficijent prijelaza topline između plina u kanalu i krutog djela
k_r	$mol/(sm^2Pa)$	Predeksponencijalna konstanta
k_{sh}	-	Konstanta
$k_{s,a}$	$W/(m^2K)$	Koeficijent prijelaza topline u anodnom kanalu

$k_{s,c}$	W/(m ² K)	Koeficijent prijelaza topline u katodnom kanalu
K_{sh}	-	Konstanta ravnoteže WGS reakcije
l	m	Duljina članka
$l_{s,a}$	m	Opseg poprečnog presjeka anodnog kanala
$l_{s,c}$	m	Opseg poprečnog presjeka katodnog kanala
n	-	Broj elektrona
n	mol	Količina tvari
N_a	mol/s	Molarni protok u goriva u anodnom kanalu
N_c	mol/s	Molarni protok zraka u katodnom kanal
$N_{c,min}$	mol/s	Stehiometrijski molarni protok zraka
N_{CH_4}	mol/s	Ulazni molarni protok metana
N_{CO}	mol/s	Ulazni molarni protok ugljikovog monoksida
n_e	-	Broj elektrona izmijenjenih u elektrokemijskoj reakciji
$N_{f, izlaz}$	mol/s	Izlazni molarni protok goriva
$N_{f, ulaz}$	mol/s	Ulazni molarni protok goriva
N_{H_2}	mol/s	Ulazni molarni protok vodika
$N_{H_2, evkivalent}$	mol/s	Ekvivalentni ulazni molarni protok vodik
N_i	mol/s	Molarni protok i-te komponente
p	Pa	Tlak
p_a	Pa	Tlak u andonom kanalu
p_c	Pa	Tlak u katodnom kanalu
p_{ref}	Pa	Tlak referentnog stanja
R	J/(molK)	Opća plinska konstanta
r	mol/(sm ³)	Brzina kemijske reakcije
r_1	mol/(sm ³)	Brzina reakcije 1 u tablici 1
r_2	mol/(sm ³)	Brzina reakcije 2 u tablici 1
r_3	mol/(sm ³)	Brzina reakcije 3 u tablici 1
r_4	mol/(sm ³)	Brzina reakcije 4 u tablici 1
R_{ohm}	Ω	Unutarnji ohmski otpor
S_{ha}	J/(sm ³)	Energetski izvorski član u anodnom kanalu
S_{hc}	J/(sm ³)	Energetski izvorski član u katodnom kanalu
S_{hs}	J/(sm ³)	Energetski izvorski član u krutom djelu
$S_{m,i,a}$	mol/(sm ³)	Maseni izvorski član plina i u anodnom kanalu
$S_{m,i,c}$	mol/(sm ³)	Maseni izvorski član plina i u katodnom kanalu
S_{ma}	mol/(sm ³)	Ukupni maseni izvorski član u anodnom kanalu
S_{mc}	mol/(sm ³)	Ukupni maseni izvorski član u katodnom kanalu
T	K	Termodinamička temperatura
t	s	Vrijeme
T_{ref}	K	Referentna temperatura
T_s	K	Temperatura krutog djela
U	V	Radni napon gorivog članka

U_a	-	Faktor pretička zraka
U_f	-	Stupanj iskorištenja goriva
U_{OCV}	V	Napon otvorenog kruga
V	m^3	Volumen
W	J	Rad
W	M	Širina članka
W_{el}	J	Električni rad
x_{CH_4}	mol/mol	Molarni udio metana
x_{CO}	mol/mol	Molarni udio ugljikovog monoksida
x_{O_2}	mol/mol	Molarni udio ugljikovog dioksida
x_{H_2}	mol/mol	Molarni udio vodika
x_{H_2O}	mol/mol	Molarni udio vode
x_i	mol/mol	Molarni udio i-te komponente
x_{O_2}	mol/mol	Molarni udio kisika
z	-	Broj elektrona
β_a	A/m^2	Predeksponencijalni koeficijent za anodu
β_c	A/m^2	Predeksponencijalni koeficijent za katodu
ΔG	J/mol	Specifična Gibbsova energija
ΔH	J/mol	Promjena molarne entalpije
ΔH_1	J/mol	Promjena molarne entalpije reakcije 1 u tablici 1
ΔH_2	J/mol	Promjena molarne entalpije reakcije 2 u tablici 1
ΔH_5	J/mol	Promjena molarne entalpije reakcije 5 u tablici 1
ΔS	J/(molK)	Molarna entropija
η	-	Stupanj djelovanja
η_{act}	V	Pad napona uslijed aktivacije reakcije
η_{conc}	V	Pad napona uslijed promjena koncentracija
η_{ohm}	V	Pad napona uslijed ohmskog otpora
η_R	-	Reverzibilan stupanj djelovanja gorivog članka
η_V	-	Naponski stupanj djelovanja
λ	W/(mK)	Koeficijent toplinske provodnosti
λ_{PEN}	W/(mK)	Koeficijent toplinske provodnosti PEN strukture
λ_s	W/(mK)	Koeficijent toplinske provodnosti krutog djela
ρ_s	kg/m^3	Gustoća krutog djela
σ_a	$1/(\Omega m)$	Električna vodljivost anode
σ_c	$1/(\Omega m)$	Električna vodljivost katode
σ_{el}	$1/(\Omega m)$	Električna vodljivost elektrolita
τ_a	m	Debljina anode
τ_c	m	Debljina katode
τ_{el}	m	Debljina elektrolita

SAŽETAK

U vrijeme kada cijena energenata stalno raste zajedno sa svijesti o negativnom utjecaju fosilnih goriva na okoliš racionalna proizvodnja i potrošnja energije postaju goruća pitanja. Zbog toga se intenzivno radi na razvoju i implementaciji novih, učinkovitijih tehnologija proizvodnje energije.

Ovaj rad pobliže opisuje tehnologiju gorivih članaka, posebno onih sa krutim oksidom kao elektrolitom (eng. *SOFC – Solid Oxide Fuel Cell*). Ukratko su opisane i druge vrste gorivih članaka te njihovo potencijalno područje primjene.

Razvijen je i opisan matematički model za SOFC članak koji uzima u obzir i reformiranje metana u anodnom kanalu. Kao gorivo se koristi mješavina CH_4 , H_2 , CO_2 , CO i H_2O . Kod u Matlabu napravljen je za stacionarno stanje, te su prikazani profili molarnih udjela, temperatura te lokalne gustoće jakosti struje za neka stacionarna stanja.

Ključne riječi: gorivi članak, SOFC, unutarnje reformiranje, matematički model

SUMMARY

In a time when fuel prices are constantly rising along with the awareness of negative environmental impact of fossil fuels, rational production and consumption of energy become burning questions. For that reason a lot of work is done on development and implementation of new, more efficient energy production technologies.

In this paper fuel cell technology is described in more detail, especially solid oxide type, which uses solid oxide as an electrolyte. Other types are also briefly described along with their potential uses.

A SOFC mathematical model which takes into account methane reforming in anode channel is developed and described. Mixture of CH_4 , H_2 , CO_2 , CO i H_2O is used as a fuel source. Matlab code is developed for steady state, and molar concentration, temperature and local current density distributions are depicted for some steady states.

Keywords: fuel cell, SOFC, internal reforming, mathematical model

1. UVOD

U vrijeme kada cijena energenata stalno raste zajedno sa svijesti o negativnom utjecaju fosilnih goriva na okoliš racionalna proizvodnja i potrošnja energije postaju goruća pitanja. Oduvijek, pa tako i u današnje vrijeme, države koje imaju bogata nalazišta fosilnih goriva, a radi se o svega par država, koriste ih za ostvarivanje svojih nacionalnih interesa. To ostatak svijeta stavlja u nezavidan položaj u kojem ne mogu učinkovito kontrolirati opskrbu energijom koja je temelj funkcioniranja svake države. S druge strane ekološke udruge vrše svake godine sve veće pritiske na vlade da promjene smjer energetske politike s fosilnih i nuklearnih elektrana prema obnovljivim izvorima. Iako je to vrlo poželjna promjena ne može se izvesti u kratkom vremenu zbog manje gustoće energije obnovljivih elektrana, izrazite intermitentnosti obnovljivih izvora te u konačnici visokih iznosa investicija.

Zbog tih razloga većina razvijenih zemalja, pa tako i EU čija je i Hrvatska članica, intenzivno rade na razvoju i primjeni novih izvora energije i tehnologija u energetske mreži. Trenutno je najveći naglasak na solarnoj i vjetroenergiji u koje se daleko najviše ulagalo u posljednjih nekoliko godina. Razvija se i niz drugih tehnologija poput gorivih članaka, energije valova, morskih struja, termoelektričnih elemenata i sl.

Ovaj rad pobliže opisuje tehnologiju gorivih članaka, posebno onih sa krutim oksidom kao elektrolitom (eng. *SOF*C – *Solid Oxide Fuel Cell*). Kao što ćemo vidjeti u nastavku, gorivi članci su vrlo privlačna tehnologija zbog visokog električnog stupnja djelovanja, koji kod visokotemperaturnih članka može doseći preko 60% [17].

Uz kratak pregled osnovnih vrsta i karakteristika gorivih članaka opisan je i napravljen matematički model koji uzima u obzir dinamiku mase, energije te elektrokemijski model. Kao gorivo se koristi mješavina CH_4 , H_2 , CO_2 , CO i H_2O zbog čega je u obzir uzet i proces reformiranja metana. Opisan je slučaj unutarnjeg reformiranja, dakle proces se odvija u anodnom kanalu. Sam kod napisan je u programskom paketu Matlab.

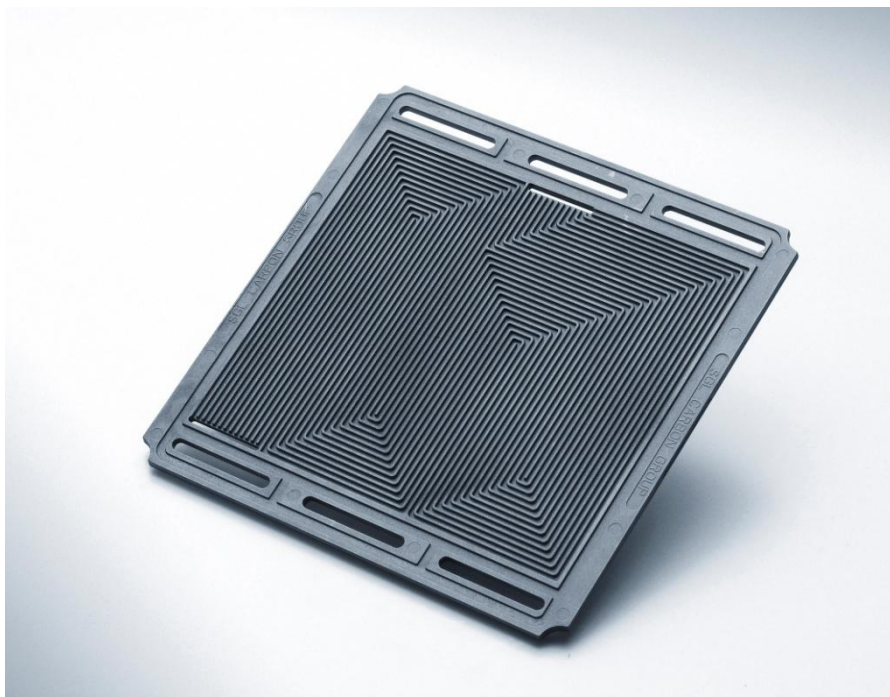
2. DEFINICIJA GORIVOG ČLANKA

Gorivi članak možemo definirati kao:

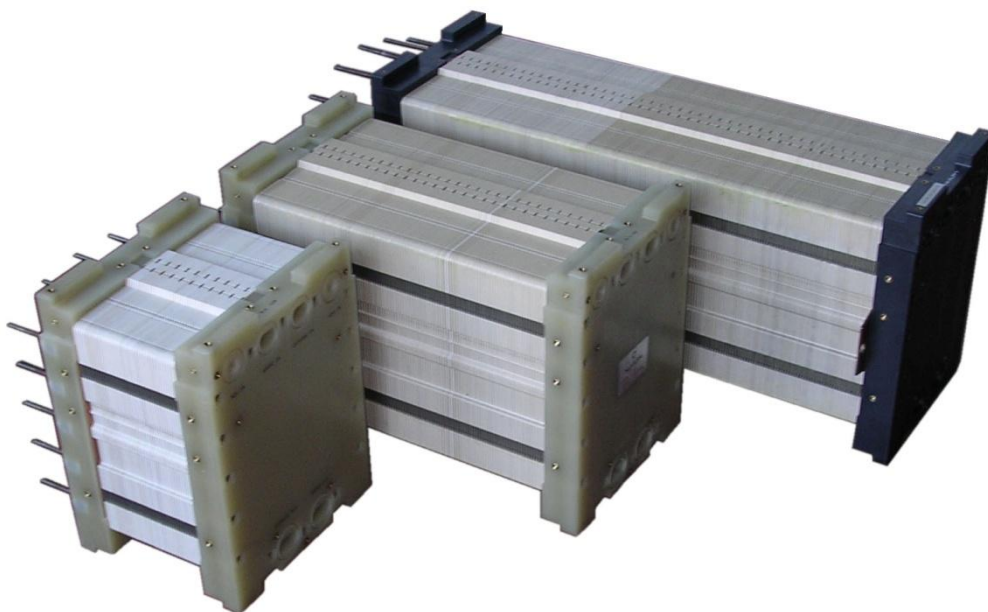
Gorivi članak je uređaj koji proizvodi električnu energiju elektrokemijskom reakcijom goriva (koje se oksidira) i oksidirajuće tvari (koja se reducira) pri čemu se oslobađa određena količina topline

Postoji niz vrsta gorivih članka koji se razlikuju po konstrukciji, materijalima te radnoj temperaturi, ali svi se sastoje od tri glavna djela; anode, katode i elektrolita koji propušta ione, ali ne i elektrone, koji putuju vanjskim strujnim krugom te tako podmiruju nametnuto opterećenje potrošača (eng. *load*). Iz opisanog je vidljivo da je princip rada gorivog članka identičan radu galvanskog, razlika je jedino u konstantnom dovođenju goriva gorivom članku.

Detaljnije o dijelovima i načinu rada gorivog članka biti će riječi kasnije u ovom radu, a u nastavku će se dati kratki pregled osnovnih tipova. Uglavnom će se koristiti engleske kratice pojedinih tipova članaka budući da je taj način uvriježen u praksi. Na slici 1 prikazan je gorivi članak (eng. *unit cell*). Napon koji on proizvodi najčešće je premali za korisnu upotrebu pa se članci spajaju serijski čime nastaje „stack“ koji je prikazan na slici 2.



Slika 1. Gorivi članak (eng. *unit cell*)



Slika 2. Fuel cell stack

3. PREGLED OSNOVNIH TIPOVA GORIVIH ČLANAKA

3.1. PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)

PEFC tip gorivog članka koristi polimernu tvar kao elektrolit (npr. fluorirani polimer sulfonske kiseline) koji je dobar vodič iona. Elektrode i elektrolit su krute tvari, a jedina tekućina koja se javlja jest voda koja nastaje kondenzacijom vodene pare nastale elektrokemijskom reakcijom vodika i kisika, te eventualno kondenzirana vodena para iz goriva. Zbog toga su korozijski problemi minimalni.

Regulacija količine vode u ovom tipu gorivog članka je ključna za učinkovit rad; naime radni uvjeti moraju biti takvi da voda ne isparava brže nego što nova nastaje zato što elektrolitna membrana mora biti hidratizirana. Polimer zahtjeva radnu temperaturu do najviše 100 °C, ali se ona obično kreće u rasponu 60 – 80 °C. Pri tim nižim radnim temperaturama elektrokemijska reakcija oksidacije vodika odvija se presporo te se zato dodaje katalizator, najčešće platina, na obje elektrode. Kao gorivo najčešće se koristi plin bogat H₂ sa što manje drugih primjesa (posebno sumpora) budući da se elektrode njima lako zaguše čime opada stupanj djelovanja članka. Mogu se koristiti i druga goriva, primjerice metan, ali uz prethodno reformiranje da se dobije plin bogat H₂.

Razvoj PEFC najvećim dijelom ide prema mobilnoj upotrebi, najviše kao izvor energije za pogon vozila. Zbog velikog interesa za PEFC te vodik kao gorivo investicije u njih premašuju one u druge vrste gorivih članka zajedno [17].

Prednosti

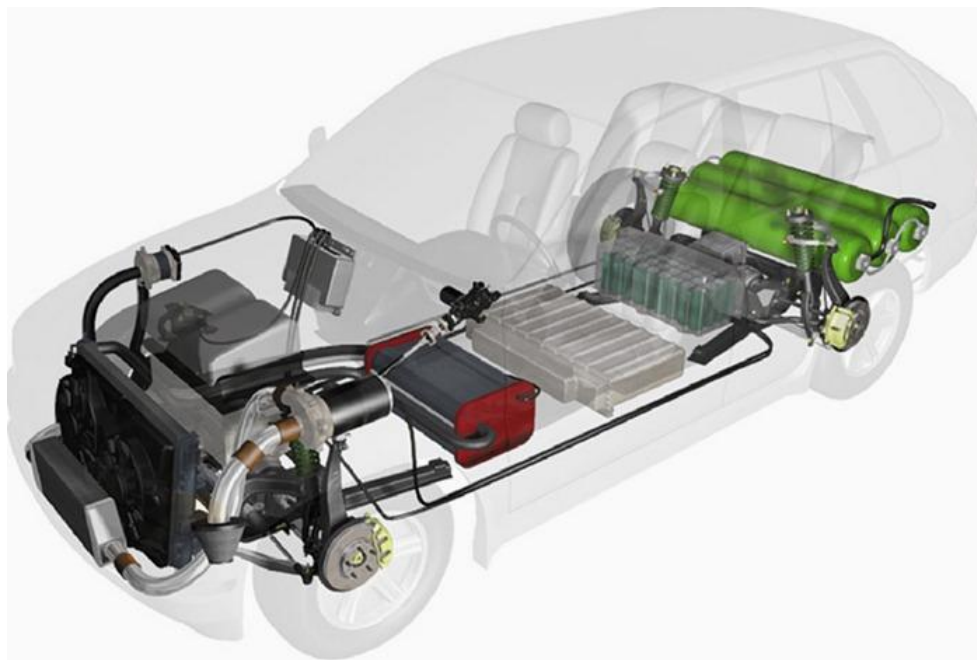
PEFC koriste kruti polimer kao elektrolit koji pruža odličan otpor prijelazu plina između anodnog i katodnog kanala. Niska radna temperatura omogućuje brzo puštanje u rad (eng. *start-up*) te minimizira probleme s korozijom. Također, olakšava izbor materijala samog članka i pratećih sustava (eng. *BoP – Balance of Plant*).

Nedostaci

Uzak radni temperaturni interval zahtjeva preciznu toplinsku regulaciju, a oslobođena toplina je niske kvalitete (ima nisku temperaturu) zbog čega su kogeneracijske mogućnosti ograničene. Posebna pažnja mora se posvetiti i količini vode koja nastaje u kanalima budući da se mora osigurati dovoljna količina za hidratizaciju elektrolita, a istovremeno se želi

izbjeći njegovo „potapljanje“, tj. prevelika količina vode. Sastav goriva mora se pažljivo kontrolirati budući da je članak osjetljiv na razna onečišćenja, primjerice sumpor, ugljikov monoksid, amonijak i slično. Također potrebna je platina kao katalizator što povisuje cijenu uređaja [17].

Na slici 3 prikazan je koncept korištenja PEFC kao izvora energije za pogon automobila.



Slika 3. PEFC kao izvor energije za pogon automobila

3.2. AFC (Alkaline Fuel Cell)

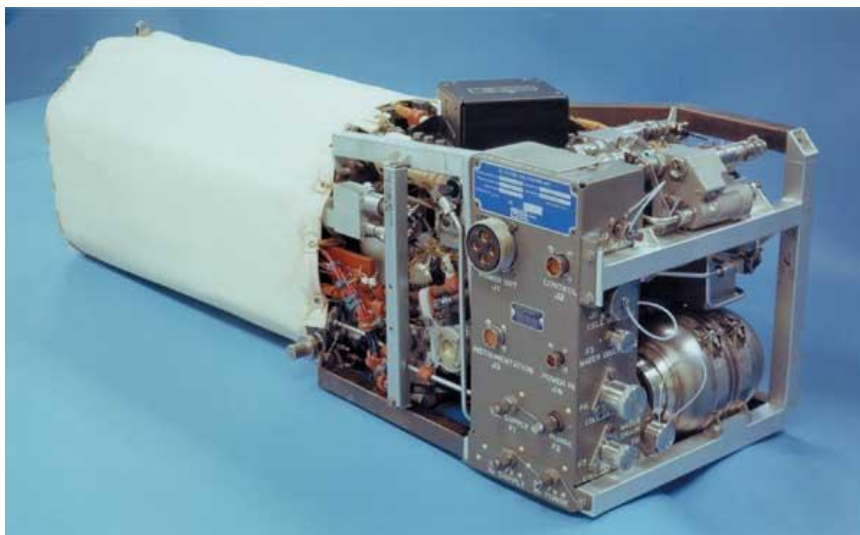
AFC tip gorivog članka koristi lužnatu otopinu kao elektrolit. Kod viših radnih temperatura, oko 250 °C, koristi se 85%-tna otopina kalijeveg hidroksida (kalijeve lužine), dok se kod nižih, oko 120 °C, koristi 35 – 50%-tna otopina. Sadržana je unutar porozne matrice, najčešće azbestne. I kod ovog tipa članka potreban je katalizator, ali više izbor nije ograničen samo na Pt, već osim nje mogu se koristiti i Bi, Ag, neki metalni oksidi te plemeniti metali. Kao gorivo najbolje je koristiti što čišći vodik budući da CO onečišćuje elektrode, a CO₂ reagira s elektrolitom stvarajući K₂CO₃ mijenjajući njegov sastav. Čak i mala koncentracija CO₂ je vrlo štetna. Ovaj tip gorivog članka jedan je od prvih razvijenih za praktičnu primjenu, počevši od 1960. Koristio se kao jedan od izvora energije u Apollo svemirskom programu. Zbog više radne temperature osim za mobilne primjene razmatra se i kao stacionarni izvor energije [17].

Prednosti

Vrlo dobre karakteristike kada se koriste vodik i kisik u usporedbi s ostalim tipovima članaka zbog povoljne kinetike O_2 unutar elektroda kao i mogućnost korištenja različitih katalizatora.

Nedostaci

Velika osjetljivost na CO_2 zahtjeva preciznu kontrolu sastava goriva, te se najčešće koristi čisti vodik. Ako bi se koristio prirodni plin u kombinaciji sa postrojenjem za reformiranjem, takvo rješenje zahtijevalo bi precizan sustav za uklanjanje CO i CO_2 što bitno komplicira izvedbu uređaja. Ako se atmosferski zrak koristi kao oksidans tada se iz njega mora ukloniti CO_2 . Iako to nije tehnički komplicirano, povećava cijenu i veličinu uređaja [17]. Na slici 4 prikazan je AFC modul korišten u Space Shuttle programu NASA- e.



Slika 4. NASA-in AFC modul

3.3. PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

100% koncentrirana fosforna kiselina koristi se kao elektrolit. Radna temperatura se kod ovog tipa članka kreće između $150 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kod nižih temperatura fosforna kiselina je loš vodič iona te zagađenje Pt katalizatora na anodi postaje značajno. Korištenje 100%-tne fosforne kiseline minimizira tlak vodene pare čime se olakšava regulacija količine vode u članku. Matrica koja sadrži elektrolit najčešće je izrađena od silicijevog karbida (SiC), a kao

katalizator na obje elektrode se koristi Pt. PAFC se uglavnom koristi za stacionarne primjene [17].

Prednosti

PAFC tip članka je manje osjetljiv na CO nego AFC i PAFC. Radna temperatura još je uvijek dovoljno niska da se koriste česti konstrukcijski materijali, a njen raspon omogućuje određenu fleksibilnost u kontekstu toplinske regulacije. Zabilježen električni stupanj korisnosti PAFC je 37 – 42% [17] što je više od većine PEFC sustava, ali niže od SOFC i MCFC sustava (objašnjeni u nastavku). Viša radna temperatura omogućuje bolju kogeneracijsku primjenu.

Nedostaci

Redukcija kisika na katodi je sporija nego kod AFC te zahtjeva korištenje Pt kao katalizatora. Iako manje zahtjevno nego kod PEFC, i ovaj tip članka zahtjeva obradu goriva prije ulaska u članak. Visoka korozivnost fosforne kiseline zahtjeva upotrebu posebnih materijala unutar stack-a. Na slici 5 prikazan je komercijalni 100 kW modul tvrtke Fuji Electric.



Slika 5. 100 kW modul tvrtke Fuji Electric

3.4. MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

Elektrolit kod ovog tipa članaka obično je alkalijski karbonat sadržan u keramičkoj matrici LiAlO_2 . Radna temperatura je u rasponu $600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ u kojem alkalijski karbonati formiraju visoko vodljivu rastoplenu sol, pri čemu karbonatni ioni pružaju ionsku vodljivost. Zbog visokih radnih temperatura kao katalizatori su dovoljni Ni na anodi te niklov oksid na katodi. Plemeniti metali nisu potrebni za katalizu reakcije te se goriva koja sadrže ugljikovodike mogu reformirati u vodik unutar članka. Time se omogućuje korištenje primjerice prirodnog plina kao goriva koji u mnogim zemljama ima razgranatu distribucijsku mrežu.

Razvoj ovog tipa članaka u prvom redu ide u smjeru stacionarne proizvodnje energije budući da zbog visokih temperatura nisu pogodni za mobilne primjene [17].

Prednosti

Relativno visoka radna temperatura MCFC tipa pruža nekoliko prednosti: nema potreba za skupim katalizatorima budući da niklove elektrode osiguravaju dovoljnu katalitičku aktivnost, nema problema s zagađenjem CO, štoviše i on elektrokemijski reagira (iako znatno sporije u odnosu na H_2), mogućnost korištenja i goriva bogatih ugljikovodicima zbog mogućnost njihovog reformiranja unutar članka, kvalitetna otpadna toplina omogućuje razne primjene. Također električni stupanj korisnosti je između $40 - 50\%$, dakle viši od prije navedenih tipova [17].

Nedostaci

Glavni izazov u konstrukciji ovog tipa članka predstavlja visoko mobilni i korozivni elektrolit koji zahtjeva korištenje nikla i vrlo kvalitetnog nehrđajućeg čelika kao konstrukcijskih materijala. Također, visoke temperature uzrokuju probleme u materijalima članka, utječu na mehanička svojstva i skraćuju životni vijek. Na katodi je potreban CO_2 koji formira karbonatni ion što dodatno komplicira BoP [17].

Na slici 6 prikazan je komercijalni MCFC modul kompanije LC Energy snage 300 kW.



Slika 6. MCFC modul 300 kW

3.5. SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

Elektrolit u ovom tipu članka je kruti oksid, najčešće ZrO_2 stabiliziran s Y_2O_3 . Radna temperatura je između $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ pri kojoj elektrolit počinje voditi kisikove ione. Materijal anode je obično Co-ZrO_2 ili Ni-ZrO_2 dok je katode obično LaMnO_3 dopiran s Sr.

U počecima razvoja slaba vodljivost elektrolita zahtijevala je radne temperature oko $1000\text{ }^\circ\text{C}$, ali razvoj članka s tankim elektrolitom omogućio je snižavanje radne temperature na $650\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$. Ta radna temperatura pokušava se razvojem još dodatno sniziti. SOFC tip članaka koristi se uglavnom za stacionarne primjene, iako se radi i na mobilnim ali bitno slabije [17].

Prednosti

Budući da je elektrolit kruti moguće ga je oblikovati u razne geometrije što omogućuje istraživanje utjecaja konstrukcije na radne parametre u cilju nalaženja optimalnog rješenja. Materijal elektrolita gotovo uklanja korozijske probleme unutar ćelije. CO se također može koristiti kao gorivo iako je njegova elektrokemijska reakcija bitno sporije od vodikove. Nema potrebe za CO_2 kao kod MCFC. Materijali korišteni za izradu su u srednjem cjenovnom rangu. Otpadna toplina je visoke kvalitete te se može iskoristiti za razne primjene. Stupanj korisnosti je od 40 do preko 50%, a postoji mogućnost dostizanja i 60% efikasnosti [17].

Nedostaci

Visoka radna temperatura uzrokuje temperaturna naprezanja materijala, što može uzrokovati probleme brtvljenja kod izrade planarnog stacka (konstrukcija stacka u kojemu su članci ravne ploče, za razliku od tubularnih članaka kod kojih je geometrija članka cilindrična). Iako keramički elektrolit gotovo ne podliježe koroziji ostali metalni dijelovi su podložni što se posebno očituje kod visokih temperatura [17].

4. GORIVA ZA GORIVE ČLANKE

Kada govorimo o gorivim člancima najčešće se kao gorivo spominje vodik. Korištenje vodika kao goriva je 100% čisto, budući da on izgara reakcijom:



Ne samo da reakcijom nastaje čista voda, već se ona može elektrolizom rastaviti na vodik i kisik te ponovno ući u reakciju. Jedan od koncepata vezanih za gorive članke jest da se višak energije iz obnovljivih izvora koristi za elektrolizu vode, nakon čega bi se dobiveni vodik spremao i iskoristio kasnije u razdobljima kada energije nedostaje (primjerice noću kada nema sunca).

Kod gorivih članaka koji rade na nižim temperaturama poput PEFC, AFC te PAFC se zahtjeva što čišći vodik kako gorivo, dok su tvari poput CO uglavnom štetne za uređaj. Kod visokotemperaturnih članaka poput MCFC i SOFC kao gorivo se mogu koristiti i druge tvari poput CO i CH₄. Iako i te tvari mogu elektrokemijski reagirati, reakcija se ne odvija jednakom brzinom kao kod vodika. Primjerice reakcija CO s kisikom se odvija 2-5 puta sporije [9]. Metan može služiti i za dobivanje vodika procesom reformiranja. Taj postupak će se u nastavku ovog rada razmatrati u matematičkom modelu. Proces reformiranja odvija se kroz dvije reakcije:

1. Reformiranje metana pomoću vodene pare



2. WGS (water – gas shift) reakcija



Prva reakcija je endotermna dok je druga egzotermna. Postupak reformiranja može se odvijati izvan samog članka ali vrlo praktično rješenje jest unutarnje reformiranje kod kojeg se taj proces odvija u anodnom kanalu čime se postiže kompaktnija konstrukcija i pojednostavljuje

se sustav. Unutarnje reformiranje provodi se samo kod visokotemperaturnih članaka budući da zahtjeva temperature iznad 650 °C [17]. Osim navedenih tvari kao goriva mogu poslužiti i alkoholi; u prvom redu metanol i etanol. Oni su kao goriva vrlo privlačni budući da su industrijske sirovine te su njihova proizvodnja, prijevoz i skladištenje riješeni. Samo je izgaranje vodika u članku potpuno čisto, dok se kod svih ostalih emitira i CO₂.

Pogledajmo primjerice elektrokemijsku reakciju metanola u gorivom članku:



Unatoč emitiranom CO₂ metanol može postati ugljik – neutralno gorivo (eng. *carbon-neutral*). Kao primjer se može navesti postrojenje kompanije Carbon Recycling International, izgrađeno u blizini geotermalne elektrane u gradu Reykjanes na Islandu, prikazano na slici 7 [18]. Geotermalne elektrane također imaju određene emisije CO₂ iz zbog toga što toplinu uzimaju iz područja u zemljinoj kori koja su često vulkanskog podrijetla ili imaju određeni sutpanj vulkanske aktivnosti koja je popraćena emisijama CO₂. Te emisije ovise isključivo o području na kojem je izgrađena elektrana tako da su najčešće drugačije za svaku elektranu. Postrojenje osim CO₂ koristi električnu energiju proizvedenu u elektrani za elektrolizu vode koja se koristi pri dobivanju metanola. Kompanija planira proizvesti oko 5 milijuna litra metanola godišnje što zadovoljava otprilike 2,5% islandskih potreba, pri tome će koristiti oko 5 MW snage (40 000 MWh godišnje) i reciklirati će se oko 5 000 tona CO₂.

Dakle emitirani CO₂ može se opet određenim procesima ugraditi u metanol te se time zatvara ciklus i ne povećava se koncentracija CO₂ u atmosferi. U gore navedenom primjeru se energija potrebna za pretvorbu CO₂ u metanol dobiva iz same elektrane ali naravno u budućnosti bi se mogao koristiti višak energije iz obnovljivih izvora što bi moglo pomoći i uravnoteženju elektroenergetske mreže.

Možemo zaključiti da iako se uz gorive članke u prvom redu veže vodik, i ostala goriva poput prirodnog plina (on je naime oko 95% metan) i metanola imaju značajan potencijal kao goriva budućnosti.



Slika 7. Postrojenje kompanije Carbon Recycling International

5. TRŽIŠNE PRIMJENE GORIVIH ČLANAKA

5.1. Kogeneracija s gorivim člancima

Kogeneracija je istovremena proizvodnja električne i toplinske energije pri čemu je toplinska energija najvećim djelom otpadna toplota koju se mora odvesti iz desnokretnog procesa da bi se sustav doveo u početno stanje. Kogeneracijom se stupanj djelovanja sustava može bitno povećati. Glavni nedostatak je da u blizini moraju postojati potrošači topline.

Kao primjer kogeneracije s klasičnom tehnologijom plinskog motora s unutarnjim izgaranjem navest ćemo proizvod tvrtke Vaillant pod komercijalnim imenom ecoPOWER, prikazan na slikama 8 i 9.



Slika 8. Vaillantov ecoPOWER uređaj

Uređaj se sastoji od plinskog motora s unutarnjim izgaranjem koji koristi prirodni plin kao gorivo i pokreće generator koji stvara električnu struju. Otpadnu toplotu preuzima izmjenjivač te se ona koristi za zagrijavanje vode koja se može koristiti za grijanje ili kao potrošna topla voda (PTV). Voda se može zagrijati na najviše 60 °C što znači da se može koristiti samo u niskotemperaturnim sustavima grijanja, poput podnog grijanja [21]. Drugim riječima ta toplota je niske kvalitete. Prema podacima proizvođača uređaj ima stupanj djelovanja iznad 90% [21], no kada pogledamo odvojeno toplinski i električnu stupanj oni iznose otprilike 63% i 27% [21].



Slika 9. Unutrašnjost uređaja

Radi boljeg razumijevanja važnosti električnog i toplinskog stupnja djelovanja ovdje ćemo reći par riječi o električnoj i toplinskoj energiji. Na današnjem tehnološkom stupnju razvoja električna energije predstavlja najpoželjniji oblik energije budući da se lako pretvara u druge oblike energije te se jednostavno prenosi na velike udaljenosti. Osim toga u električnu mrežu razvijenih zemalja uključena su gotovo sva kućanstva, dakle ona je potpuno izgrađena. Glavna mana električne energije je što ju ne možemo spremati. Kada upotrijebimo izraz „ne možemo spremati“ misli se na red veličine električne energije koju proizvode elektrane. Toplinsku energiju s druge strane možemo lakše spremati (primjerice u spremnike PTV-a) ali ju znatno teže prenosimo na veće udaljenosti jer se toplina gubi kroz stjenke cijevi. No, toplinu je jednostavno proizvesti i regulirati na mjestu potrošnje. U budućnost će kućanstva trošiti bitno manje topline zbog boljih izolacijskih materijala, te će padati potreba za toplinskom energijom, dok će potrebe za električnom samo rasti.

Dakle iz gore navedenog vidljiv je glavni nedostatak kogeneracije s klasičnom tehnologijom izgaranja (motor + generator); uređaj proizvodi mnogo više topline nego što proizvodi električne energije. To posebno predstavlja problem ljeti kada trošimo znatno manje topline nego zimi i nemamo gdje potrošiti taj višak.

Promotrimo sada kogeneracijski uređaj koji koristi gorive članke umjesto plinskog motora. Jedan od takvih uređaja jest BlueGen kompanije Ceramic Fuel Cells Limited, prikazan na slikama 10 i 11.



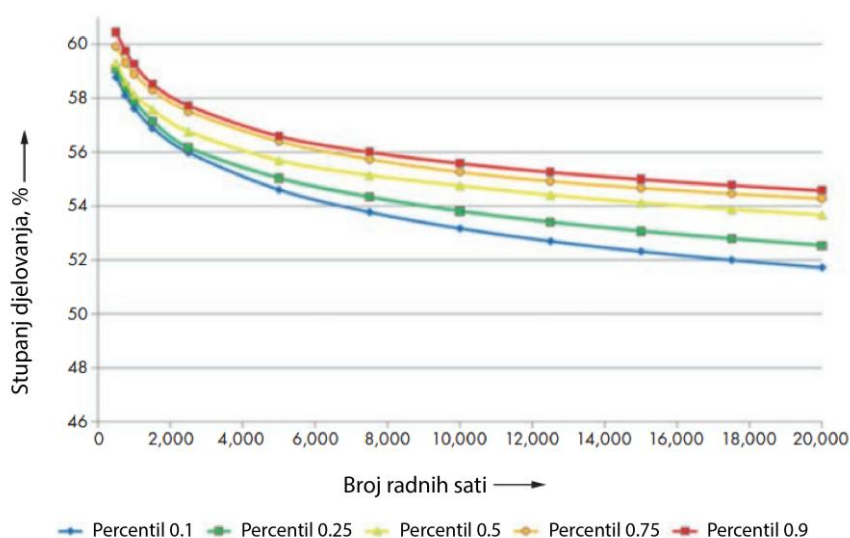
Slika 10. Uređaj BlueGen



Slika 11. Unutrašnjost BlueGen uređaja

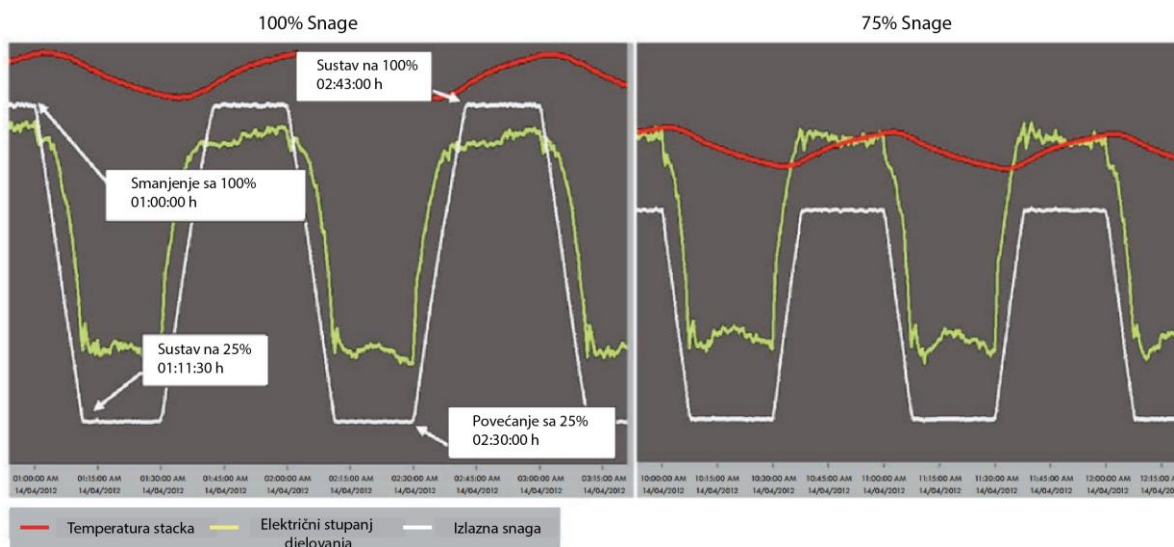
Za taj uređaj navodi se ukupan stupanj djelovanja od otprilike 85% dok mu je električni oko 60% [19]. Dakle ovaj uređaj ima bitno povoljniji omjer električnog i toplinskog stupnja

djelovanja te je stoga ovakva kogeneracija povoljnija. No treba imati na umu da su ovakvi uređaji još uvijek u fazi razvoja te imaju ozbiljnih nedostataka. To je u prvom redu visoka cijena, te pad električnog stupnja djelovanja s vremenom. Pad električnog stupnja djelovanja uzrokovan je nizom fizikalnih i kemijskih procesa među kojima su zagađenje elektroda, interdifuzivost materijala pri visokim temperaturama i sl. Na donjoj slici prikazan je električni stupanj djelovanja BlueGen uređaja kao funkcija vremena pri snazi 1500 W.



Slika 12. Promjena stupnja djelovanja BlueGen s vremenom [5]

Kao što vidimo iz slike nakon 20 000 h (otprilike 2 godine i 100 dana rada) električni stupanj djelovanja padne za 5-10%. Zanimljivo je pogledati i dinamičke odazive uređaja na promjenu opterećenja što je bitno u kontekstu regulacije mreže. Očekivani životni vijek uređaja je oko pet godina pri kontinuiranom radu što znači da bi trebao osigurati oko 1800 ciklusa promjene izlazne snage [5]. Provedena su ispitivanja promjene temperature, električne efikasnosti te snage pri promjeni snage uređaja sa 25% na 75% te 100% i obrnuto. Prikazani su rezultati sa početka ispitivanja, te oni nakon 1800 ciklusa promjene snage. Cilj je promotriti promjene navedene tri veličine. Na slici 13 prikazani su rezultati sa početka ispitivanja, također sumirani u tablici 1. Profil temperature ima sinusni karakter, dok krivulja stupnja djelovanja prati krivulju izlazne snage. Iz rezultata je vidljivo da bi u oba slučaja uređaj mogao sudjelovati u minutnoj, tj. sekundarnoj rezervi [5].

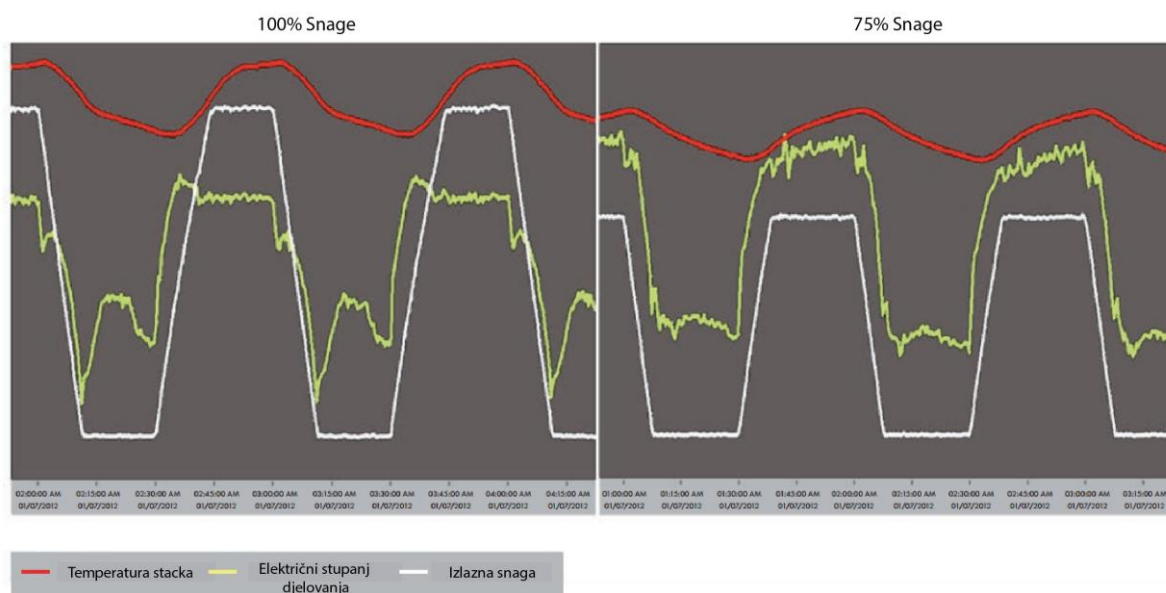


Slika 13. Rezultati odaziva na promjene snage s početka ispitivanja [5]

Tablica 1. Rezultati s početka ispitivanja [5]

Maksimalna snaga	Brzina povećanja snage	Brzina smanjenja snage	Električni stupanj djelovanja pri maks. snazi	Električni stupanj djelovanja pri min. snazi
100%	5.7% _{apsolut} /min (115 W/min)	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	58%	42%
87.5%	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	58%	41%
75%	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	58%	43%

Pogledajmo sada rezultate nakon 1800 ciklusa, prikazane na slici 14 te tablici 2. S padom električnog stupnja djelovanja efekt hlađenja reakcije reformiranja te ulazni protok zraka više nisu dovoljni za održavanje željene temperature stacka. Iz tog razloga povećava se ulazni protok zraka, čime se povećavaju gubici te opet pada stupanj djelovanja. Sustav koji radi s 75% snage pokazuje vrlo slično ponašanje kao na početku. Kod slučaja sa 100% snage vidljiva je značajna deformacija krivulje stupnja djelovanja, koja okvirno još uvijek prati krivulju snage.



Slika 14. Rezultati odaziva na promjene snage nakon 1800 ciklusa [5]

Tablica 2. Rezultati nakon 1800 ciklusa [5]

Maksimalna snaga	Brzina povećanja snage	Brzina smanjenja snage	Električni stupanj djelovanja pri maks. snazi	Električni stupanj djelovanja pri min. snazi
100%	5.0% _{apsolut} /min (100 W/min)	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	54%	44%
87.5%	5.2% _{apsolut} /min (104 W/min)	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	56%	44%
75%	5.55% _{apsolut} /min (111 W/min)	6.25% _{apsolut} /min (125 W/min)	58%	44%

I nakon 1800 ciklusa uređaj još uvijek pokazuje karakteristike koje zadovoljavaju zahtjeve sekundarne rezerve. Zbog više temperature nakon 1800 ciklusa uređaj pri minimalnoj snazi pokazuje nešto veći stupanj djelovanja.

Kada tehnologija gorivih ćelija sazrije sigurno možemo očekivati proboj ovakvih uređaja na tržište.

5.2. Izvedba s turbinom

Druga moguća komercijalna primjena gorivih članaka jest kombinacija s parnom ili plinskom turbinom. Ona je moguća samo za visokotemperaturne članke (MCFC, SOFC) budući da samo oni proizvode dovoljno kvalitetnu toplinu (toplinu dovoljno visoke temperature). Toplina sadržana u dimnim plinovima na izlazu iz članka izravno ide u plinsku turbinu ili se koristi za dobivanje pregrijane pare za parnu turbinu. Na taj način se teoretski može doseći električni stupanj korisnosti više od 65% [3].

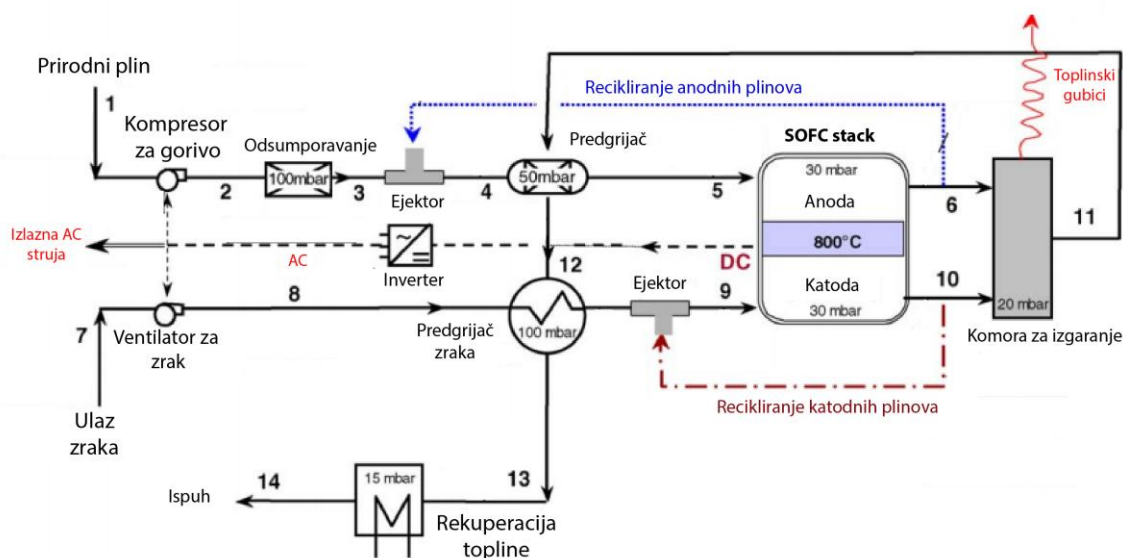
Na slici 15 prikazan je testni Siemens – Westinghouse 220 kW modul s plinskom turbinom.



Slika 15. 220 kW Siemens – Westinghouse modul s plinskom turbinom

6. CHP postrojenje s SOFC gorivim člancima

U poglavlju prije spomenuli smo BlueGen uređaj kao primjer kogeneracije s gorivim člancima. U nastavku ćemo iznijeti detaljniju shemu kogeneracijskog postrojenja s SOFC.



Slika 16. Primjer kogeneracijskog postrojenja s SOFC [4]

Gornja slika prikazuje izvedbu postrojenja koje koristi prirodni plin kao gorivo što znači da je prisutan proces reformiranja u samom SOFC stacku. Također se vidi da je sustav izveden s recikliranjem anodnih i katodnih plinova. Recikliranje anodnih plinova je koncept u kojem se ispušni plinovi iz anodnog kanala preusmjeravaju na ulaz u anodni kanal zbog osiguravanja djela vode potrebne za reakciju reformiranja metana. Proces također pomaže u sprječavanju nakupina ugljika na anodi. Vidjeti ćemo u nastavku da u izlaznim anodnim plinovima još uvijek ima određen postotak goriva, te se ono u komori za izgaranje do kraja iskoristi oslobađajući toplinu koja se djelomično rekuperira. Gorivo na ulazu u anodni kanal mora imati visoku temperaturu (iznad 650 °C) jer je ona potrebna za reakciju reformiranja. Recikliranje katodnih plinova je koncept u kojem se ispušni plinovi iz katodnog kanala preusmjeravaju na ulaz u stack radi smanjenja veličine pregrijača te snage ventilatora za

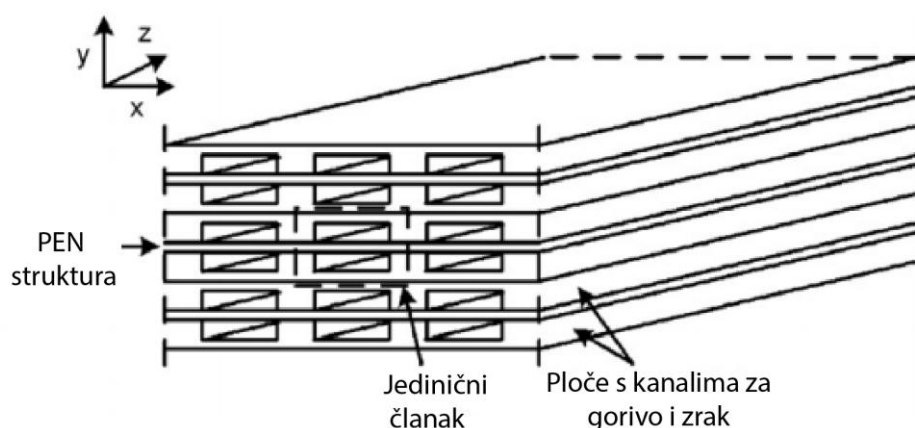
upuhivanje zraka čime se snizuje cijena postrojenja i poboljšava se stupanj djelovanja. Rekupercija topline osim što zagrijava gorivo i zrak na ulazu služi i za zagrijavanja PTV na oko 70 °C [4].

U sklopu postrojenja je i uređaj za odsumporavanje.

7. PRIMJERI MATEMATIČKIH MODELA

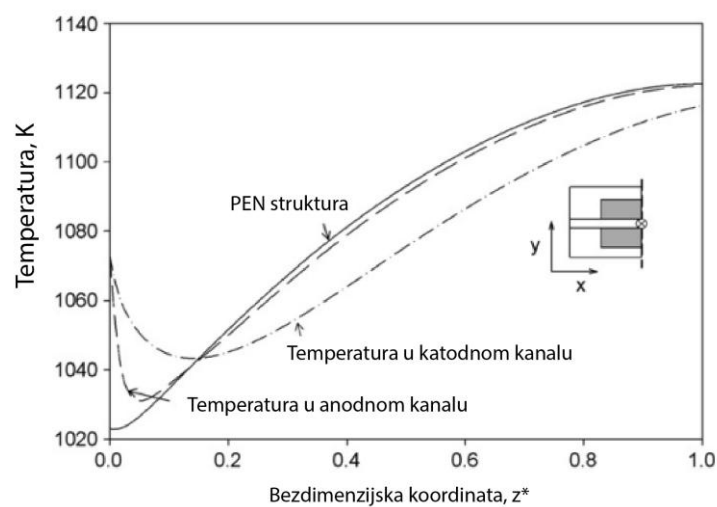
7.1. 3D ravninski model

Kao primjer ovog modela uzet ćemo [12]. Model je razvijen u tri dimenzije, uzimajući u obzir unutarnje reformiranje metana. Promatran je slučaj istosmjernog strujanja zraka i goriva, s nametnutim opterećenjem od 0.65 A/cm^2 te naponom od 0.7 V .

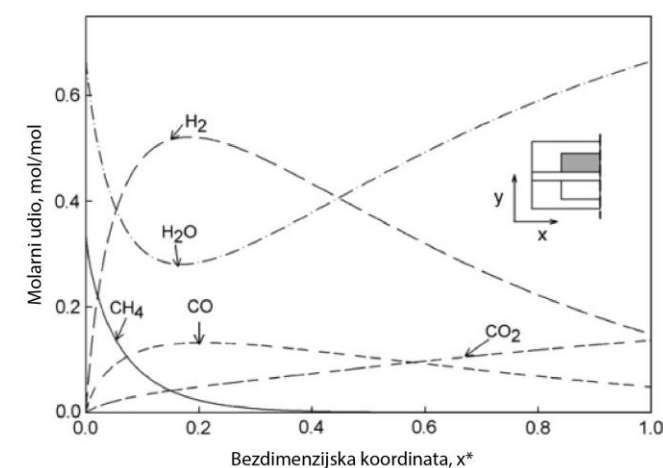


Slika 17. Prostorna shema promatranog sustava [12]

Temperaturni profili po duljini (ovdje je to z – koordinata) prikazani su na slici 18. Vidljiv je karakterističan pad temperatura odmah nakon ulaska u članak zbog vrlo endotermne reakcije reformiranja. Na slici 19 prikazani su profili molarnih udjela po duljini, koji su također karakteristični za SOFC s unutarnjim reformiranjem. U opisanom modelu se istražuju i najkritičnija područja što se tiče taloženja ugljika te toplinskih naprezanja kao funkcija temperature te omjera ugljika i vode (eng. *steam/carbon ratio*).



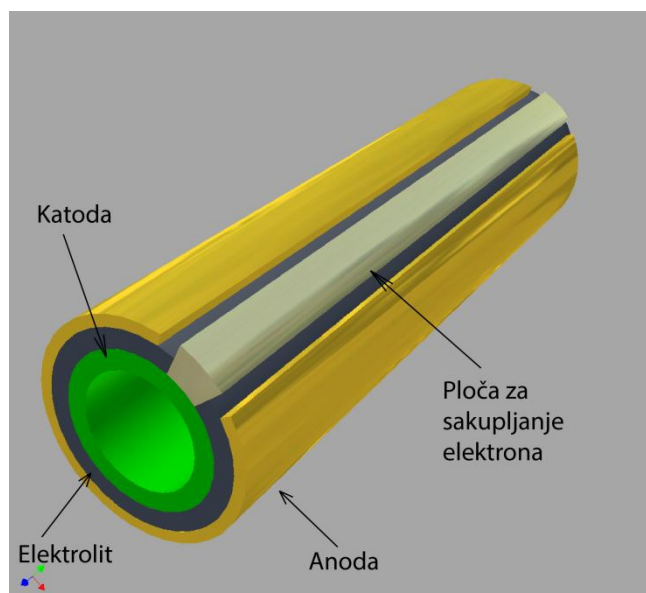
Slika 18. Profili temperature po duljini članka [12]



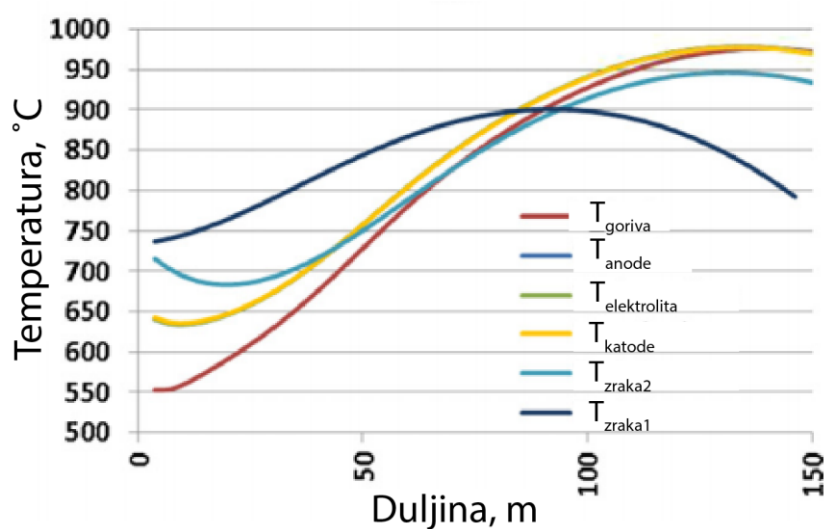
Slika 19. Profili molarnih udjela po duljini članka [12]

7.2. Model sa cilindričnom (tubularnom) geometrijom

Cilindrična tj. tubularna geometrija je uz ravninsku najčešća izvedba SOFC članaka. Na slici 20 prikazan je općenit primjer takve geometrije. Kod takve geometrije veličine se promatraju u cilindričnom koordinatnom sustavu, dakle u radijalnom i aksijalnom smjeru. Na slikama 21 i 22 prikazani su profili temperature te molarnih udjela po aksijalnoj koordinati preuzeti iz [16]. U ovom modelu se proces reformiranja odvija izvan samog članka, u predreformeru.

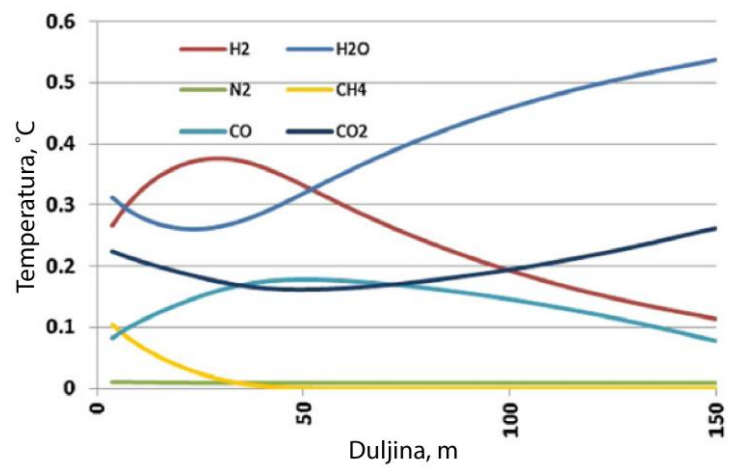


Slika 20. Primjer cilindrične geometrije SOFC



Slika 21. Profili temperatura po aksijalnoj koordinati [16]

Vidljivo je da krivulje imaju sličan oblik kao i kod 3D modela planarnog članka. Također se vidi izostanak pada temperature na ulazu budući da se reformiranje odvija izvan samog članka.



Slika 22. Profil molarnih udjela po aksijalnoj koordinati [16]

8. KOMERCIJALNI SOFC MODELI

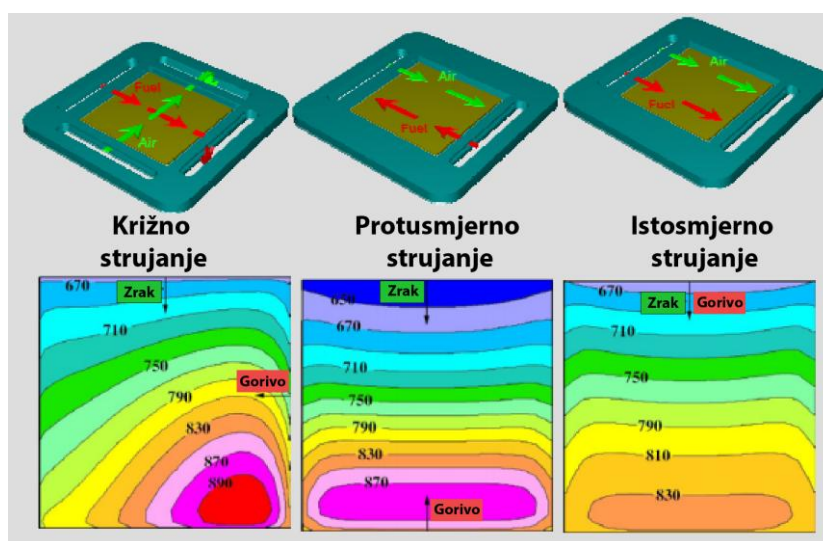
Prednosti komercijalnih programskih paketa su brojne. Korisnik ne mora sam raditi bilance mase, energije, količine gibanje, elektrokemijske jednačbe i sl., već samo nametne početne i rubne uvjete a program sam generira i riješi potreban sustav jednačbi. Izrada složenijih mreža konačnih volumena također je bitno olakšana. Brojni načini grafičkog prikazivanja olakšavaju interpretaciju rezultata. Nedostatak je naravno relativno visoka cijena licenci.

Iako će se u ovom radu napraviti matematički model koristeći jednačbe očuvanja mase, energije te elektrokemijske jednačbe, u nastavku će se dati kratki pregled nekih komercijalnih SOFC modela.

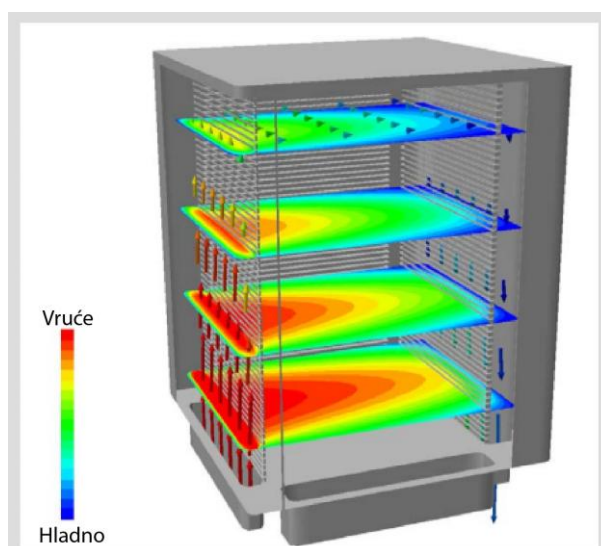
8.1. „STAR-CD/Prostar“ programski paket

Postupak izrade modela s ovim programskim paketom opisan je u [14]. Predprocesiranje je napravljeno u programu Prostar dok je sam postupak rješavanja jednačbi obavljen u STAR-CD. U Prostaru se napravila mreža te definirali rubni uvjeti, tip strujanja, fizikalna svojstva i ostali potrebni parametri. Također su napravljeni moduli (end. *subroutines*) za opis elektrokemijskog modela.

U postupku rješavanja STAR-CD nalazi rješenja Navier-Stokes-ovih i jednačbi očuvanja čime se izračunava protok te koncentracije pojedinih komponenata u struji plina. Elektrokemijski model nalazi distribuciju lokalne jakosti struje na temelju nametnutog opterećenja te lokalnih uvjeta. Nakon toga se izračunaju maseni i toplinski izvori te koncentracije i temperature za sljedeći korak. Model ne uzima u obzir postupak reformiranja metana već samo WGS reakciju. Na donjim slikama prikazani su neki grafovi dobiveni modelom.



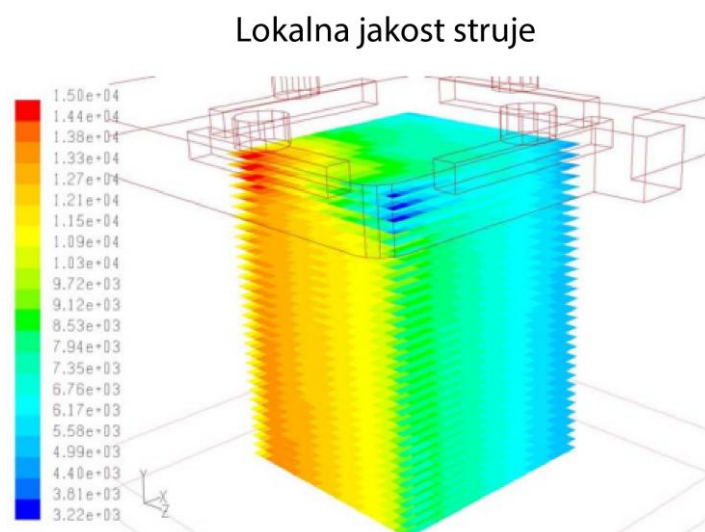
Slika 23. Profili temperature a različite režime strujanja goriva i zraka [14]



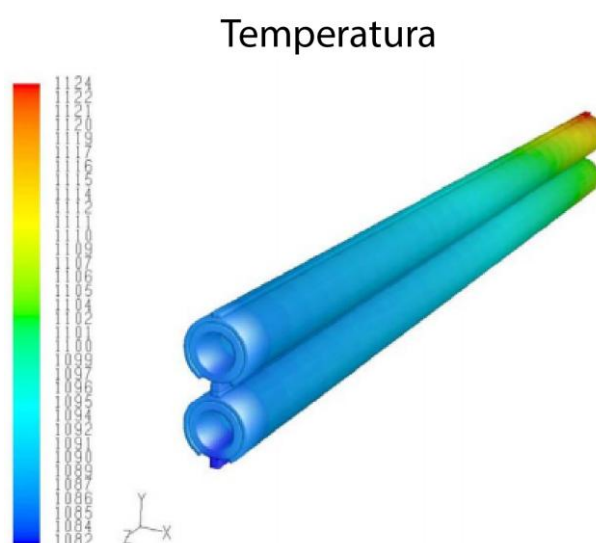
Slika 24. Profil temperature stacka kod puštanja u rad (eng. *start-up*) [14]

8.2. Model u paketu Fluent

Model u Fluentu rezultat je zajedničkog rada National Energy Technology Laboratory u sklopu američkog Department of Energy, kompanije Ansys čiji je Fluent program, Siemens – Westinghouse te nekoliko sveučilišta [13]. Ovaj model za razliku od prijašnjeg uzima u obzir i reakciju reformiranja metana. Kao i prijašnji može se primijeniti ili na jedan članak ili na čitav stack. Na donjim slikama prikazani su neki grafovi dobiveni u modelu.



Slika 25. Raspodjela lokalne jakost struje u stacku [13]



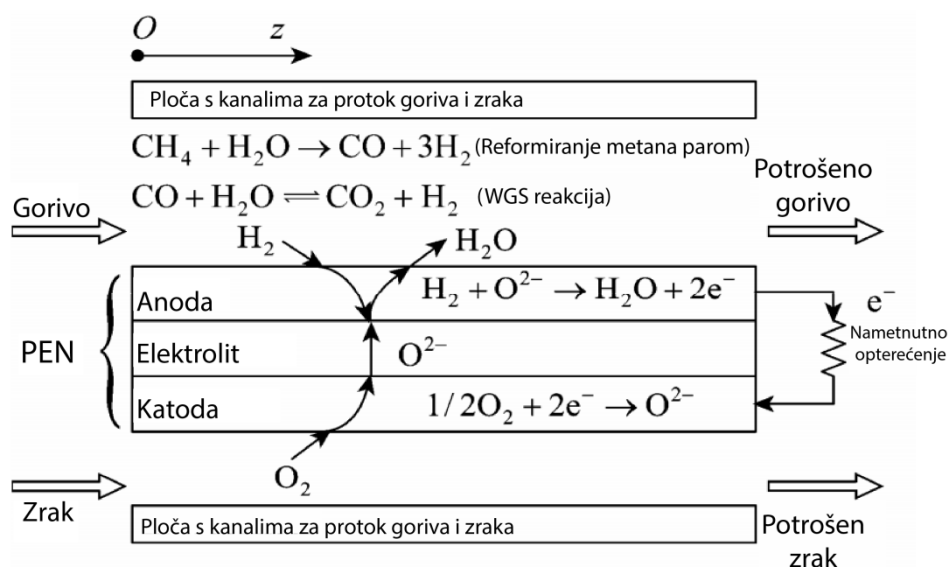
Slika 26. Profil temperature za cilindričnu geometriju članka [13]

9. MATEMATIČKI OPIS GORIVOG ČLANKA

9.1. Osnovni pojmovi

9.1.1. Promatrani SOFC članak

Na slici 27 prikazan je promatrani sustav. Sastoji se od anodnog i katodnog kanala koji su omeđeni PEN strukturom i pločama s kanalima za protok zraka i goriva (eng. *interconnecting plates*). PEN (eng. *Positive electrode/Electrolyte/Negative electrode*) struktura sastavljena je od anode, katode te elektrolita koji je propustan za ione, ali ne i za elektrone. Elektroni koji sudjeluju u reakcijama oksidacije i redukcije putuju vanjskim strujnim krugom i tako podmiruju vanjsko opterećenje. Struktura prikazana na slici 27 predstavlja samo jedan segment u realnom sustavu, koji se izvodi kao slojevit tako da se podmiri traženo opterećenje. Granice između dva sloja su ploče sa kanalima, što znači da svaka ploča ima kanale i za zrak i za gorivo. U modelu ovog sustava se pretpostavlja da nema tokova mase i energije preko ploča tako da jedan segment (sloj) strukture može matematički predstavljati cijelu strukturu.



Slika 27. Promatrani SOFC članak

U nastavku će se opisati procesi koji se odvijaju u promatranom modelu kroz jednačbe očuvanja mase, energije te elektrokemijske jednačbe. Ovdje ćemo navesti još tablicu s

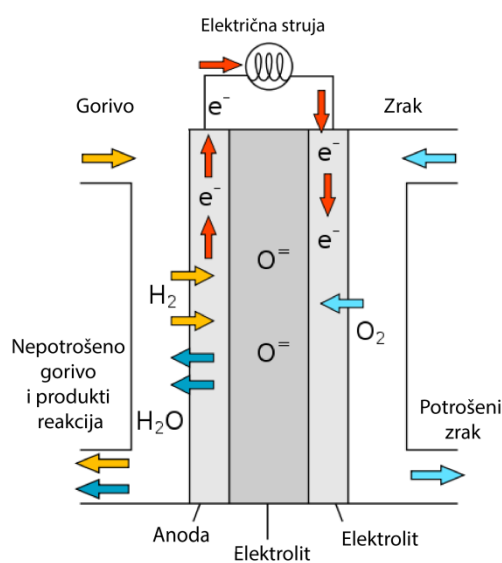
reakcijama koje se događaju unutar promatranog sustava, a koje ćemo koristiti u daljnjem tekstu.

Tablica 3. Kemijske reakcije u promatranom sustavu

#	Kemijska reakcija	Jednadžba reakcije	ΔH , J/mol [9]
1.	Reformiranje CH_4 s vodenom parom	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206 100
2.	WGS reakcija	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41 150
3.	Oksidacija vodika	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	
4.	Redukcija kisika	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	
5.	Ukupna elektrokemijska reakcija	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-241 800

9.1.2. Promjena entalpije. Gibbsova energija. Nernstov potencijal

Na slici 28 prikazan je primjer gorivog članka.

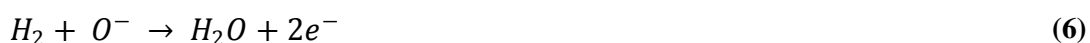


Slika 28. Primjer gorivog članka

Već smo naveli da ako se koristi vodik kao gorivo reakcija koja se odvija unutar članka glasi:



To je sumarna reakcija koja se zapravo sastoji od dvije reakcije, oksidacije vodika te redukcije kisika:



Oksidacija kisika odvija se na anodi dok se redukcija kisika odvija na katodi. Budući da elektrolit između anode i katode propušta samo ione O^{2-} a ne i elektrone, oni moraju putovati vanjskim strujnim krugom pri čemu podmiruju nametnuto opterećenje, nakon čega dolaze na katodu gdje vrše redukciju O_2 . Osim električnog rada kojeg vrše elektroni oslobađa se i određena količina topline budući da je reakcija (5) vrlo egzotermna što se vidi iz promjene entalpije reakcije u tablici 1.

Dakle od ukupne energije sadržane u gorivu jedan dio se troši na električni rad, dok se drugi oslobađa u obliku topline. Navedenu energetska bilancu možemo opisati jednadžbom:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (8)$$

pri čemu je:

$\Delta H = H_1 - H_2$	-ukupna promjena molarne entalpije između ulaza i izlaza, J/mol
ΔG	-Specifična Gibbsova slobodna energija, J/mol
$T\Delta S$	-oslobodena specifična topline unutar sustava, J/mol

Gibbsova slobodna energija je količina neekspanzijskog rada koju možemo dobiti iz sustava. Pod neekspanzijski rad podrazumjeva se rad koji nije posljedica promjene volumena, tj. nije opisan jednadžbom:

$$W = \int p dV \quad (9)$$

pri čemu je:

W	-rad, J
P	-tlak, Pa
V	-volumen, m ³

Kod gorivih članaka radi se o električnom radu uzrokovanom gibanju naboja (u ovom slučaju elektrona nastalih oksidacijom kisika) u električnom polju (stvorenom kao posljedica razlike potencijala između anode i katode). Oslobođena Gibbsova energija pri konstantnoj temperaturi i tlaku računa se prema izrazu:

$$\Delta G = W_{el} = -nFE \quad (10)$$

pri čemu je:

W_{el}	-električni rad, J
n	-broj elektrona izmijenjenih u elektrokemijskoj reakciji (u reakciji (5) $n=2$)
F	-Faraday-eva konstanta, $F = 96\,487 \text{ C/mol}$, predstavlja količinu naboja sadržanom u jednom molu elektrona
E	-razlika potencijala članka, V

Razlika potencijala, ili napon članka, ovisi o standardnom potencijalu članka, temperaturi i udjelima reaktanata i produkata koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji. Računa se iz Nernstove jednadžbe. Standardni potencijal članka označava se E^0 .

Princip rada gorivog članka identičan je radu galvanskog članka; jedina razlika jest konstantno dovodenje novog goriva u gorivi članak. Galvanski članak ima određenu količinu goriva koje troši te se novo ne dovodi. Dakle napon gorivog i galvanskog članka računa se identično, kao razlika potencijala između anode i katode. Standardni potencijal članka je onaj izmjeren pri 298 K i tlaku 1 bar. Za galvanske članke, a time i za gorive, poznate su vrijednosti standardnih potencijala, te se mogu naći u tablicama. Za naš slučaj, reakcije vodika i kisika, potencijal iznosi $E^0 = 1.23 \text{ V}$ [17].

Kao što je već navedeno stvarni potencijal gorivog i galvanskog članka manji je od standardnog te se računa iz Nernstove jednadžbe koja glasi [9]:

$$E = E^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{x_{H_2} x_{O_2}^{0.5} (p_c/p_{ref})^{0.5}}{x_{H_2O}} \right] \quad (11)$$

pri čemu je:

E^0	-reverzibilni napon članka na temperaturi T, V
R	-opća plinska konstanta, $R=8,314 \text{ J/(molK)}$
x_{H_2}	-molarni udio vodika, mol/mol
x_{O_2}	-molarni udio kisika, mol/mol
x_{H_2O}	-molarni udio vode, mol/mol
p_c	-tlak u katodnom kanalu, Pa
p_{ref}	-referentni tlak, $p_{ref} = 10^5 \text{ Pa}$

Nernstovom jednadžbom definiran je napon članka na temperaturi T. No, tako dobiven napon još uvijek nije stvarni napon jer se unutar gorivog članka javljaju razni padovi napona. To će biti opisano u nastavku, kod definiranja elektrokemijskog modela gorivog članka.

9.1.3. Faraday-ev zakon elektrolize

U području gorivih članaka navedeni Faraday-ev zakon koristi se za određivanje ulaznog molarnog protoka goriva i zraka na temelju nametnutog opterećenja.

Zakon glasi:

Količina tvari proizvedena na elektrodama izravno je proporcionalna količina naboja koji prolazi ćelijom [15]

Faraday je do gornjeg zakona došao promatrajući procese u galvanskim člancima, no on u potpunosti vrijedi i za gorive članke budući da su kemijski procesi kod njih identični kao što je već navedeno.

Zakon možemo iskazati jednadžbom:

$$n = \frac{It}{F} \frac{1}{z} \quad (12)$$

pri čemu je:

n	-količina proizvedene tvari, mol
I	-jakost struje, A
t	-vrijeme, s
z	-broj elektrona izmijenjen u elektrokemijskoj reakciji

Umnožak It predstavlja količinu naboja koja prolazi u jedinici vremena kroz članak. Koristi se takav izraz budući da je vrlo jednostavno mjeriti jakost struje i vrijeme te tako dobiti količinu naboja.

Pogledajmo primjenu Faraday-evog zakona u gorivom članku koji koristi čisti vodik kao gorivo. Stehiometrijske jednadžbe smo već naveli; 3., 4. i 5. jednadžba u tablici 1. Vidimo da se vodik oksidira te predaje dva elektrona kisiku koji se reducira. Dakle količina naboja koja prolazi člankom iznosi $z = 2e$, pri čemu je e naboj elektrona koji iznosi $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ C. Jakost struje je zapravo nametnuto opterećenje na članak od potrošača te je ono obično poznato i u ovom radu ćemo ga označavati s J . Iz toga slijedi da imamo sve potrebno za izračun broj mola vodika potrebnih za podmirenje vanjskog opterećenja, tj. za izračun molarnog protoka vodika ako jednadžbu podijelimo s vremenom t :

$$N_a = \frac{Jt}{F} \frac{1}{z} = \frac{Jt}{2F} \quad (13)$$

pri čemu je:

l	-duljina anode, ujedno i duljina članka, m
W	-širina članka, m
J	-nametnuto opterećenje, A/m^2 (radi se o m^2 površine anode, dakle duljina puta širina anode)
N_a	-ulazni molarni protok goriva u anodni kanal, mol/s

Time je nađen potreban molarni protok u slučaju korištenja čistog vodika kao goriva. Kao što je već navedeno često se koriste druga goriva umjesto vodika, pogotovo kod visokotemperaturnih članaka poput SOFC. Tada se ulazni molarni protok također može izračunati iz Faraday-evog zakona ali uz određene izmjene. To će biti objašnjeno u nastavku. Prije toga ćemo definirati nove pojmove; stupanj iskorištenja goriva te stupanja pretička zraka.

9.1.4. Stupanj iskorištenja goriva. Stupanj pretička zraka

Kada gorivo uđe u anodni kanal počinje njegova oksidacija, tj. ono se troši. Sama reakcija oksidacije odvija se u porama elektrode. Istovremeno nastaju produkti koji ometaju kontakt nepotrošenih čestica goriva sa anodom. Situacija postaje još složenija kada, kao što je slučaj kod SOFC, kao gorivo koristimo mješavinu CH_4 , CO_2 , CO , H_2O te H_2 od čega samo H_2 oksidira dovoljno brzo. Kao što je navedeno i CO i CH_4 mogu oksidirati ali je taj proces 2-5 puta sporiji te se često njihov doprinos jakosti struje ne uzima u obzir. Ako još uzmemo u obzir da gorivo putuje kroz anodni kanal zbog nametnute razlike tlakova, dobijemo složenu dinamiku koja onemogućuje 100%-tno iskorištenje ulaznog goriva. Dakle u izlaznim dimnim plinovima postoji još uvijek određena količina neiskorištenog goriva. Zbog toga se definira stupanj iskorištenja goriva [17]:

$$U_f = \frac{N_{f,ulaz} - N_{f,izlaz}}{N_{f,ulaz}} \quad (14)$$

pri čemu je:

U_f	-stupanj iskorištenja goriva
$N_{f,ulaz}$	-ulazni molarni protok goriva, mol/s
$N_{f,izlaz}$	-izlazni molarni protok goriva, mol/s

Stupanj pretička zraka je pojam koji se općenito koristi kod izgaranja a predstavlja omjer između ulaznog protoka zraka te stehiometrijskog, tj. minimalnog protoka potrebnog za potpuno izgaranje neke količine goriva [7]. Kod gorivih članaka zrak ulazi u katodni kanal te ćemo ga stoga definirati koristeći oznake vezane za gorive članke:

$$U_a = \frac{N_c}{N_{c,min}} \quad (15)$$

pri čemu je:

U_a	-faktor pretička zraka
N_c	-ulazni molarni protok zraka u katodni kanal, mol/s
$N_{c,min}$	-stehiometrijski molarni protok

Stehiometrijski molarni protok se kod gorivih članaka također može izračunati iz Faraday-evog zakona. Naravno da je za proces izgaranja potreban samo kisik iz zraka, ali gotovo nikada se on ne koristi čist, nego se koristi atmosferski zrak kojeg ima u izobilju. Zbog dinamike procesa izgaranja otežan je pristup zraka česticama goriva te se stoga u prostor izgaranja upuhuje nekoliko puta veći protok nego što je minimalno potreban upravo da se osigura što potpunije izgaranje.

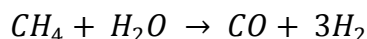
9.1.5. Ulazni molarni protoci goriva i zraka. Ekvivalentni protok vodika

Sada možemo definirati ulazni molarni protok kada koristimo nehomogenu smjesu (dakle ne čisti vodik) kao gorivo. Pod nehomogenom smjesom smatra se mješavina CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O . Kod SOFC tipa gorivih članka najčešće se koristi mješavina metana i vode kao goriva ili ta mješavina reformirana do određenog postotka, najčešće 10%. „Reformirana“ se odnosi na

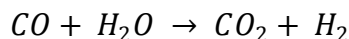
smjesu koja je podvrgnuta kemijskim reakcijama 1 i 2 u tablici 1. Ako se koristi mješavina metana i vode onda je molarni sastav goriva: $x_{CH_4} = 0,33$, $x_{H_2O} = 0,67$. Sastav se podesi tako da molarni omjer vode i metana bude 2 ili veći tako da se spriječe nakupine ugljika na anodi [9]. U literaturi se taj omjer naziva *steam/carbon ratio*. Ako se pak koristi primjerice 10% predreformirana smjesa tada je sastav: $x_{CH_4} = 0,281$, $x_{H_2O} = 0,567$, $x_{CO} = 0,005$, $x_{CO_2} = 0,027$, $x_{H_2} = 0,12$ [2]. Dakle gorivo je uvijek nehomogena smjesa samo tih pet plinova.

Problem kod ovakvog sastava jest to što će se dio vodika proizvesti putem reakcija 1 i 2 iz tablice 1, tj. ulazni molarni udio vodika ne odražava pravu količinu vodika dostupnu za elektrokemijsku reakciju. Na neki način se u obzir mora uzeti i CO i CH₄ budući da su i oni izvori vodika. Uzimajući i njih u obzir dobiva se tzv. ekvivalentni protok vodika [11]. Formula za taj protok slijedi izravno iz jednadžbi reformiranja, 1 i 2 tablice 1. Praktično ih je ponovno ovdje napisati:

1. Reformiranje metana pomoću vodene pare



2. WGS (water – gas shift) reakcija



Vidljivo je da iz jednog mola CO nastaje jedan mol vodika. Iz jednog mola metana nastaju tri mola vodika i jedan mol CO koji opet s vodom daje još jedan mol vodika, dakle ukupno iz metana nastaju četiri mola vodika. Ekvivalentni protok vodika možemo stoga definirati kao:

$$N_{H_2,ekvivalent} = N_{H_2} + N_{CO} + 4N_{CH_4} \quad (16)$$

pri čemu je:

$N_{H_2,ekvivalent}$	-ekvivalentni ulazni molarni protok vodika, mol/s
N_{H_2}	-ulazni molarni protok vodika, mol/s
N_{CO}	-ulazni molarni protok ugljikovog monoksida, mol/s
N_{CH_4}	-ulazni molarni protok metana, mol/s

Kada bi se sav ekvivalentni protok vodika iskoristio za podmirenje nametnutog opterećenja, tada bi se prema on mogao izračunati preko jednadžbe (13):

$$N_{H_2,ekvivalent} = \frac{JW}{2F} \quad (17)$$

No, kako je navedeno u prethodnom poglavlju ne iskoristi se sva količina goriva nego samo jedan dio, što se definira stupnjem iskorištenja goriva. Dakle mi zapravo trebamo više goriva od one količine izračunate jednadžbom (13). Koliko točno dobije se kombinacijom jednadžbi (13), (14) i (16). Umjesto molarnih protoka koristit ćemo molarne udjele, budući da nam je sastav goriva tako zadan:

$$x_i = \frac{N_i}{N_a} \quad (18)$$

pri čemu je:

x_i -molarni udio i-te komponente, mol/mol

N_i -molarni protok i-te komponente, mol/s

Sada možemo definirati stvarni molarni protok kao [1]:

$$U_f = \frac{N_{H_2,ekvivalent}}{N_a} = \frac{JWl}{2F(x_{H_2} + x_{CO} + 4x_{CH_4})N_a} \Rightarrow N_a = \frac{JWl}{2F(x_{H_2} + x_{CO} + 4x_{CH_4})U_f} \quad (19)$$

pri čemu je:

x_{H_2} -molarni udio vodika u ulaznom gorivu, mol/mol

x_{CO_2} -molarni udio CO_2 u ulaznom gorivu, mol/mol

x_{CO} -molarni udio CO u ulaznom gorivu, mol/mol

Ulazni molarni protok zraka u katodni kanal određuje se također preko Faraday-evog zakona te stupnja pretička zraka. Samo kisik iz zraka sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji i to prema

jednadžbi (7) pri čemu su potrebna četiri elektrona za redukciju jedne molekule kisika. Molarni protok možemo izraziti kao [1]:

$$N_c = \frac{U_a J_{WL}}{4F x_{O_2}} \quad (20)$$

pri čemu je:

x_{O_2} -molarni udio kisika u zraku, mol/mol

9.1.6. Stupanj djelovanja gorivog članka

Efikasnost gorivog članka se općenito može definirati kao umnožak tri faktora [8]:

$$\eta = \eta_R \eta_V U_f \quad (21)$$

pri čemu je:

η_R -reverzibilan stupanj djelovanja gorivog članka

η_V -naponski stupanj djelovanja (eng. *voltage efficiency*)

U_f -faktor iskorištenja goriva

Reverzibilan stupanj djelovanja definira se za standardne uvjete, 298 K i tlak od 1 bar. Pri tim uvjetima on iznosi [17]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83 \quad (22)$$

Naponski stupanj djelovanja definiramo kao omjer između napona članka te napona otvorenog kruga kojeg dobijemo iz Nernstove jednadžbe:

$$\eta_V = \frac{U}{U_{ocv}} \quad (23)$$

Pri čemu je:

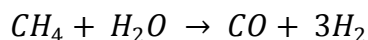
U -napon članka, V

U_{ocv} -napon otvorenog kruga, V

Na kraju se stupanj djelovanja množi s stupnjem iskorištenja goriva budući da ono gorivo koje nije elektrokemijski reagiralo snižava njegovu vrijednost.

9.1.7. Stehiometrijska matrica. Brzine reakcija

Ako se u promatranom sustavu odvijaju kemijske reakcije tada se molarni protoci i molarni udjeli konstantno mijenjaju. Ukupna masa u sustavu pri tome naravno ostaje konstantna. Ako se jednadžbe očuvanja pojedine komponente sustava napišu koristeći molarne udjele i protoke tada potrošnja reaktanata u kemijskim reakcijama predstavlja ponor količine tvari dok nastajanje produkata predstavlja izvor. Da bismo mogli definirati te izvore i ponore potrebne su nam stehiometrijska matrica te brzine kemijskih reakcija. Stehiometrijska jednadžba reakcije pokazuje koliko je najmanje molekula reaktanata i produkata potrebno da bi reakcija bila u ravnoteži. Kao primjer možemo uzeti već navedenu reakciju reformiranja metana vodenom parom:



Koeficijenti ispred reaktanata i produkata su broj molekula ili molova tvari, tj. količina tvari. Dakle stehiometrijska jednadžba je količinska jednadžba. Često je prikladno takvu jednadžbu napisati u obliku vektora s kojim je jednostavnije dalje računati. Takav vektor naziva se stehiometrijski. Formiramo ga izražavanjem kemijske jednadžbe u implicitnom obliku. Za gore navedenu reakciju on bi glasio:



$$\mathbf{a} = [-1 \quad -1 \quad 1 \quad 3] \quad (25)$$

Ako imamo veći broj reakcija takav način njihovog prikazivanja postaje još praktičniji. Kao primjer uzmimo sustav reakcija koje se događaju u SOFC gorivom članku (tablica 1) te napravimo stehiometrijsku matricu istih:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & -1/2 \end{bmatrix} \quad (26)$$

U gornjoj matrici redovi označavaju kemijsku reakciju iz tablice 1, a stupci reaktante i to od 1-8 ovim redoslijedom: CH_4 , H_2O , CO , H_2 , CO_2 , O^{2-} , e^- , O_2 . Za svaku od gornjih reakcija možemo definirati veličinu koju nazivamo brzina reakcije. Brzina kemijske reakcije označava koliko puta se reakcija odigrala u jedinici vremena i volumena. Označavamo je sa r , a mjerna jedinica joj je $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$. U svakoj kemijskoj reakciji reaktanti se troše, a produkti nastaju. Dakle, ako se kemijska reakcija odvija brzinom r , tada ponor reaktanata iznosi $a_r r$ a izvor produkata $a_p r$, pri čemu su a_r i a_p stehiometrijski koeficijenti reaktanata i produkata u promatranoj reakciji. Dakle brzine nastajanja odnosno trošenja (izvori i ponori) sudionika u kemijskoj reakciji ovise o stehiometrijskim koeficijentima. Ako promotrimo prvu reakciju u tablici 1 tada brzine nastajanja odnosno trošenja možemo označiti sa r te definirati kao:

$$r_{CH_4} = -r_1 \quad (27)$$

$$r_{H_2O} = -r_1 \quad (28)$$

$$r_{CO} = r_1 \quad (29)$$

$$r_{H_2} = 3r_1 \quad (30)$$

Iz gore navedenog slijedi da bismo brzine nastajanja komponenata u sustavu kemijskih jednadžbi od kojih svaka ima odgovarajuću brzinu reakcije mogli prikazati umnoškom stehiometrijske matrice i vektora brzina reakcije. Ako definiramo vektor brzina reakcije kao:

$$\mathbf{r} = [r_1 \quad r_2 \quad r_3 \quad r_4] \quad (31)$$

pri čemu su r_1 do r_4 brzine reakcija 1-4 u tablici 1, tada možemo definirati vektor brzina nastajanja pojedinih reaktanata i produkata kao umnožak:

$$\mathbf{R} = \mathbf{a}^T \mathbf{r}^T \quad (32)$$

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} -r_1 \\ r_3 - r_2 - r_1 \\ r_1 - r_2 \\ 3r_1 + r_2 - r_3 \\ r_2 \\ r_4 - r_3 \\ 2r_3 - 2r_4 \\ -\frac{r_4}{2} \end{bmatrix} \quad (33)$$

u kojem redci označuju kemijske tvari redom: CH_4 , H_2O , CO , H_2 , CO_2 , O^{2-} , e^- , O_2 . Promotrimo kao primjer tvar H_2 koja je predstavljena u trećem redu matrice \mathbf{R} . Tri mola nastaju u prvoj reakciji u tablici 1 koja je predstavljena brzinom reakcije r_1 , jedan mol nastaje u drugoj reakciji koja je predstavljena s r_2 te se jedan mol troši u trećoj reakciji koja je predstavljena s r_3 . Dakle ukupna brzina nastajanja H_2 je $r_{\text{H}_2} = 3r_1 + r_2 - r_3$, kako je i prikazano trećem redu matrice \mathbf{R} . Provjerom se može ustanoviti isto i za sve ostale promatrane tvari. Brzine kemijskih reakcija jednadžbi r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , r_5 iz tablice 1 su poznate i definirane su izrazima [9]:

$$r_1 = k_r p_a x_{\text{CH}_4} e^{-\frac{E_{A,r}}{RT_a}} \quad (34)$$

$$r_2 = k_{sh} p_a x_{CO} \left[1 - \frac{x_{CO2} x_{H2}}{K_{sh} x_{CO} x_{H2O}} \right] \quad (35)$$

$$r_3 = r_4 = r_5 = \frac{j}{2F} \quad (36)$$

pri čemu je:

k_r -predeksponencijalna konstanta, $k_r = 0.04274 \text{ mol}/(\text{sm}^2\text{Pa})$ [9]

p_a -tlak u anodnom kanalu, Pa

$E_{A,r}$ -specifična aktivacijska energija reakcije reformiranja, $E_{A,r} = 82\,000 \text{ J/mol}$ [9]

T_a -temperatura plinova u anodnom kanalu, K

k_{sh} -konstanta, $k_{sh} = 0.01$ [9]

K_{sh} -konstanta ravnoteže WGS reakcije, $K_{sh} = e^{\frac{4276}{T_a} - 3.961}$ [9]

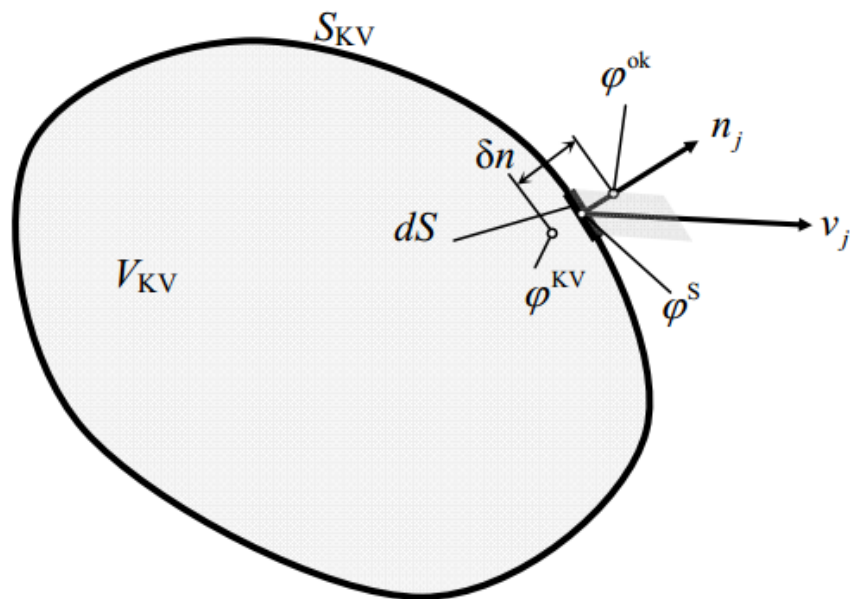
j -lokalna gustoća jakost struje, A/m^2

9.1.8. Opća konvekcijsko – difuzijska jednadžba

Ekstenzivna fizikalna veličina ψ može se definirati po jediničnoj masi $\phi = d\psi/dm$, pri čemu vrijedi da je $dm = \rho dV$. Općenito zakon očuvanja fizikalnog svojstva ϕ može se definirati:

Brzina promjene sadržaja fizikalnog svojstva unutar materijalnog volumena jednaka je zbroju toka tog fizikalnog svojstva kroz materijalnu površinu i izvora ili ponora svojstva unutar materijalnog volumena.

Navedeni zakon opisuje se općom konvekcijsko-difuzijskom jednadžbom. Izvod se temelji na promatranju kontrolnog volumena prikazanog na slici 29.



Slika 29. Kontrolni volumen za izvod konvekcijsko-difuzijske jednadžbe

Ovdje se jednadžba neće izvoditi već će se navesti samo njen konačan oblik:

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho v_j \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right) = S_\varphi \quad (37)$$

pri čemu je:

$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t}$	-lokalna promjena
$\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho v_j \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right)$	-konvekcijsko - difuzijski član
S_φ	-izvorski član unutar volumena

Navedena jednadžba će se koristiti u modeliranju bilanci mase i energije.

9.2. Jednadžba očuvanja mase

U kemijskim reakcijama na anodi i katodi dolazi do trošenja goriva i kisika iz zraka te nastajanja produkata uz proizvodnju električne energije koja u vanjskom strujnom krugu podmiruje nametnuto električno opterećenje. Reakcije su prikazane u tablici 1. Prve tri reakcije odvijaju se na anodi, a zadnje dvije na katodi. U anodnom kanalu u reakcijama sudjeluju: CH₄, H₂O, CO, H₂, CO₂, a u katodnom O₂. U katodnom kanalu struji i N₂ ali on ne sudjeluje u reakcijama. U tablici se vidi da sudjeluju još O²⁻ i e⁻, ali ukupna njihova promjena ostaje nula što je jasno iz reakcija 3 i 4, tako da se one ne uzimaju u obzir u masenim bilancama.

Očuvanje mase plina opisano je općom konvekcijsko-difuzijskom jednadžbom koja je opisana ranije. Za plinove u anodnom kanalu ona glasi:

$$\frac{\partial(C_a x_{i,a})}{\partial t} + \frac{1}{A_a} \frac{\partial(N_a x_{i,a})}{\partial z} = S_{m,i,a} \quad (38)$$

pri čemu je:

C_a -ukupna molarna koncentracija plinova u anodnom kanalu, mol/m³

$$C_a = p_a / (RT_a)$$

A_a -Površina poprečnog presjeka anodnog kanala, $A_a = h_a \cdot W$, m², pri čemu je h_a visina anodnog kanala

$S_{m,i,a}$ -maseni izvorski član plina i, mol/(sm³)

Ukupna masena bilanca za sve plinove u anodnom kanalu glasi:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} + \frac{1}{A_a} \frac{\partial N_a}{\partial z} = S_{m,a} \quad (39)$$

pri čemu je:

$S_{m,a}$ - ukupni maseni izvorski član svih plinova na u anodnom kanalu, mol/(sm³)

Identične jednadžbe vrijede i za katodni kanal uz primjenu odgovarajućih oznaka.

$$\frac{\partial(C_c x_{i,c})}{\partial t} + \frac{1}{A_c} \frac{\partial(N_c x_{i,c})}{\partial z} = S_{m,i,c} \quad (40)$$

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} + \frac{1}{A_c} \frac{\partial N_a}{\partial z} = S_{m,c} \quad (41)$$

pri čemu je:

C_c -ukupna molarna koncentracija plinova u katodnom kanalu, mol/m³

$$C_c = p_c / (RT_c)$$

A_c -Površina poprečnog presjeka katodnog kanala, $A_c = h_c \cdot W$, m² pri čemu je h_c visina katodnog kanala

$S_{m,i,c}$ -maseni izvorski član plina i, mol/(sm³)

$S_{m,c}$ -ukupni maseni izvorski član svih plinova na u katodnom kanalu, mol/(sm³)

Uvrštavanjem jednadžbe (39) u (38) dobiva se konačna masena jednadžba za plin i:

$$C_a \frac{\partial x_{i,a}}{\partial t} + \frac{1}{A_a} \frac{\partial(N_a x_{i,a})}{\partial z} = \frac{x_{i,a}}{A_a} \frac{\partial N_a}{\partial z} + S_{m,i,a} - x_{i,a} S_{m,a} \quad (42)$$

Plinovi na koje se odnosi jednadžba su: CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O.

Vidljivo je da se parcijalne derivacije molarnog protoka N_a po koordinati z mogu pokratiti, tako da se dobije jednostavniji oblik:

$$C_a \frac{\partial x_{i,a}}{\partial t} + \frac{1}{A_a} N_a \frac{\partial x_{i,a}}{\partial z} = S_{m,i,a} - x_{i,a} S_{m,a} \quad (43)$$

Gornja jednadžba vrijedi i za plinove u katodnom kanalu uz upotrebu odgovarajućih indeksa:

$$C_c \frac{\partial x_{i,c}}{\partial t} + \frac{1}{A_c} N_a \frac{\partial x_{i,c}}{\partial z} = S_{m,i,c} - x_{i,c} S_{m,c} \quad (44)$$

U katodnom kanalu gornja jednadžba odnosi se na plinove O_2 i N_2 . Maseni izvorski članovi posljedica su kemijskih reakcija; reaktanti nestaju a produkti nastaju. Zbog toga plinovi koji su reaktanti imaju negativne masene izvorske članove, a oni koji su produkti imaju pozitivne. Maseni izvorski članovi računaju se pomoću stehiometrijskih koeficijenata iz kemijskih jednadžbi te brzina reakcija koji su objašnjeni ranije.

$$S_m = a^T \text{diag} \left(\frac{W}{A_a}; \frac{W}{A_a}; \frac{W}{A_a}; \frac{W}{A_c} \right) r^T = \begin{bmatrix} -r_1 \frac{W}{A_a} \\ (r_3 - r_2 - r_1) \frac{W}{A_a} \\ (r_1 - r_2) \frac{W}{A_a} \\ (3r_1 + r_2 - r_3) \frac{W}{A_a} \\ r_2 \frac{W}{A_a} \\ 0 \\ 0 \\ -\frac{r_4}{2} \frac{W}{A_c} \end{bmatrix} \quad (45)$$

Svaki član gornje matrice ima dimenziju $\text{mol}/(\text{sm}^3)$. Vidimo da su 6. i 7. redovi matrice, koji se odnose na O^{2-} i e^- , jednaki nuli. Razlog tome je taj što su brzine reakcija 3 i 4 iz tablice 1 jednake, pa koliko molova nastane u jednoj jednadžbi odmah se potroši u drugoj. Također se vidi da u matrici nema člana koji opisuje plin N_2 , što je logično budući da on ne sudjeluje niti u jednoj reakciji tako da njegova masa ostaje očuvana. Bitno je primijetiti da iako masa N_2 ostaje nepromijenjena, njegov molarni udio, x_{N_2} se ipak mijenja u svakoj točki budući da je zbog difuzije kisika kroz PEN strukturu molarni protok na katodi N_c drugačiji u svakoj točki, točnije manji. Zaključno, prvih pet redova u matrici odnosi se na plinove u anodnom kanalu, a zadnji na kisik u katodnom.

Pretpostavka modela je da su tlakovi u kanalima konstanti, te da se svi plinovi ponašaju kao idealni [1][9]. Dakle ako uvrstimo jednadžbu stanja plina $C_a = \frac{p_a}{RT_a}$ u jednadžbu (41), dobiti ćemo izraz koji opisuje promjenu temperature T_a , koja predstavlja temperaturu plinova u anodnom kanalu:

$$-\frac{p_a}{RT_a} \frac{\partial T_a}{\partial t} + \frac{1}{A_a} \frac{\partial N_a}{\partial z} = S_{m,a} \quad (46)$$

Na isti način, uvrštavanjem u jednadžbe stanja u jednadžbu za katodni kanal, dobivamo izraz za temperaturu T_c , koja predstavlja temperaturu plinova u katodnom kanalu:

$$-\frac{p_c}{RT_c} \frac{\partial T_c}{\partial t} + \frac{1}{A_c} \frac{\partial N_c}{\partial z} = S_{m,c} \quad (47)$$

9.3. Jednadžba očuvanja energije

Jednadžbe očuvanja energije primijeniti će se na plinove u anodnom i katodnom kanalu te na kruti dio ćelije, koji obuhvaća PEN strukturu te ploče s kanalima za protok plinova. Pretpostavljamo da je cijeli kruti dio ćelije na istoj temperaturi, T_s [9]. U nekim modelima se temperature kanala za protok i PEN strukture razdvajaju, ali njihove temperature su vrlo bliske [1] te je ovakva pretpostavka razumna. Jednadžba očuvanja energije za plinove u anodnom kanalu glasi:

$$\frac{\partial(C_a h_a)}{\partial t} + \frac{1}{A_a} \frac{\partial(N_a h_a)}{\partial z} = S_{h,a} \quad (48)$$

pri čemu je:

h_a -molarna entalpija smjese plinova u anodnom kanalu, J/mol

$S_{h,a}$ -energetski izvorski član u anodnom kanalu, J/(sm³)

Entalpija je funkcija temperature, stoga ako u prvi član gornje jednadžbe uvrstimo jednadžbu stanja plina $C_a = \frac{p_a}{RT_a}$, tada taj član postaje funkcija samo temperature, tako da je njegova derivacija po vremenu jednaka 0. Tada jednadžbu možemo zapisati kao:

$$\frac{1}{A_a} \frac{\partial(N_a h_a)}{\partial z} = S_{h,a} \quad (49)$$

$$h_a = \sum_{i=1}^5 x_{i,a} h_{i,a} \quad (50)$$

pri čemu je:

h_i -molarna entalpija i-te komponente, J/mol

Jednadžba za plinove u katodnom kanalu, uz primjenu odgovarajući oznaka, glasi:

$$\frac{1}{A_c} \frac{\partial(N_c h_c)}{\partial z} = S_{h,c} \quad (51)$$

$$h_c = \sum_{i=1}^2 x_{i,c} h_{i,c} \quad (52)$$

U nastavku će biti objašnjen način računanja entalpija te energetske izvorske članova.

Jednadžba očuvanja za kruti dio glasi:

$$\frac{\partial(\rho_s c_{p,s} T_s)}{\partial t} = \frac{A_{PEN} \lambda_{PEN} + A_i \lambda_i}{A} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + S_{h,s} \quad (53)$$

pri čemu je:

ρ_s -gustoća krutog djela, $\rho_s = 7000 \text{ kg/m}^3$ [9]

$c_{p,s}$ -specifični toplinski kapacitet krutog djela pri konstantnom tlaku,

$c_{p,s} = 500 \text{ J/(kgK)}$ [9]

$S_{h,s}$ -energetski izvorski član u krutom djelu, $\text{J/(sm}^3\text{)}$

T_s	-temperatura krutog djela, K
A_{PEN}	-površina poprečnog presjeka PEN strukture, $A_{PEN} = (\tau_a + \tau_{el} + \tau_c) \cdot W$, m ²
A_i	-površina poprečnog presjeka ploče s kanalima, $A_i = (h_a + \tau_a) \cdot W - h_a \cdot (W - 2\tau_i)$, m ²
λ_{PEN}	-toplinska provodnost PEN strukture, $\lambda_{PEN} = 2$ W/(mK) [9]
λ_i	-toplinska provodnost ploče s kanalima, $\lambda_i = 25$ W/(mK) [9]

U anodnom kanalu pet plinova sudjeluje u energetskej bilanci. Izvor energije u anodnom kanalu možemo definirati izrazom:

$$S_{h,a} = \frac{[l_{s,a}k_{s,a}(T_s - T_a) - Wr_3h_{H_2}(T_a) + Wr_3h_{H_2O}(T_s) - Wr_1\Delta H_1 - Wr_2\Delta H_2]}{A_a} \quad (54)$$

pri čemu je:

ΔH_1	-promjena molarne entalpije reakcije 1 u tablici, J/mol
ΔH_2	-promjena molarne entalpije reakcije 2 u tablici, J/mol
$l_{s,a}$	-opseg anodnog kanala: $2W + 2h_a$, m
$k_{s,a}$	-koeficijent prijelaza topline između plina u anodnom kanalu i krutog djela, W/m ² K

Prvi član u brojniku predstavlja konvekciju između plinova u anodnom kanalu temperature T_a i krutog djela koji je na temperaturi T_s . Predznak tog člana u svakoj točki ovisi o razlici tih temperatura. Koeficijent prijelaza topline ovisi o Nusseltovom broju koji je u uzet kao konstantan i iznosi 3,09 [9][1]. $k_{s,a}$ i $k_{s,c}$ možemo izračunati iz izraza:

$$k = \frac{Nu\lambda}{D_{hf}} \quad (55)$$

pri čemu je:

- λ -koeficijent toplinske provodnosti plinova kanalu, W/mK
- D_{hf} -hidraulički promjer koji se računa prema izrazu: $\frac{2Wh}{W+h}$, m
- h -visina kanala, m

Osim konvekcije, u anodnom kanalu se također događaju tri kemijske reakcije koje utječu na bilancu energije, prikazane u tablici 1. Za prve dvije je poznata promjena entalpije, tako da je promjenu energije, tj. oslobođenu toplinu, za njih jednostavno izračunati. Prva reakcija je endotermna, dakle troši toplinu u kanalu, stoga je njen predznak u jednadžbi negativan. Druga je egzotermna, dakle predaje toplinu plinovima u kanalu te je stoga taj član pozitivan. Treća reakcija je oksidacija vodika s ionima kisika pri čemu nastaje molekula vode i dva elektrona. Budući da za nju nemamo promjenu entalpije, promatrat ćemo svaki član zasebno. Reaktanti su H_2 i O^{2-} , koji se u reakciji troše, a time se i njihova entalpija smanjuje. Produkti, H_2O i e^- , nastaju čime se povećava i njihova entalpija. Kojom brzinom se taj proces odvija definiran je brzinama reakcija. Molarna entalpija je funkcija temperature, njena vrijednost za temperaturu T računa se pomoću integrala:

$$h_i(T) = \int_{T_{ref}}^T c_p(T) dT \quad (56)$$

pri čemu je:

- T_{ref} -referentna temperatura, K, koja u ovom radu iznosi $T_{ref} = 293,15$ K [9]

Funkcijske ovisnosti $c_p(T)$ mogu se naći u [6].

Sada možemo odrediti koliku promjenu entalpije uzrokuju reaktanti odnosno produkti putem člana:

$$Wrh(T) \quad (57)$$

Iz reakcije tri vidljivo je da se vodik troši, dakle njegova promjena entalpije je negativna i iznosi $-Wr_3h_{H_2}(T)$, dok voda nastaje te se njena entalpija povećava i iznosi $Wr_3h_{H_2O}(T)$. Ako pogledamo reakcije tri i četiri vidljivo je da jednaka količina O^{2-} i e^- nastaje i troši se u anodnom i katodnom kanalu. Dakle zbroj promjena njihovih entalpija u anodnom i katodnom kanalu jednak je nuli. Iz tog razloga njihove entalpije nisu uključene u izvor energije ni na anodi ni katodi, kako će biti pokazano u nastavku.

Na isti način, uzimajući u obzir konvekciju te oslobođenu energiju u kemijskim reakcijama, možemo izraziti energetske izvorske članove za katodni kanal i kruti dio:

$$S_{h,c} = \frac{[l_{s,c}k_{s,c}(T_s - T_c) - Wr_3h_{H_2}(T_a) - (\frac{Wr_4}{2})h_{O_2}(T_c)]}{A_c} \quad (58)$$

$$S_{h,s} = \left[-l_{s,a}k_{s,a}(T_s - T_a) - l_{s,c}k_{s,c}(T_s - T_c) + Wr_3h_{H_2}(T_a) + \left(\frac{Wr_4}{2}\right)h_{O_2}(T_c) - Wr_3h_{H_2O}(T_s) - Wr_5\Delta H_5 - WUj \right] / A_s \quad (59)$$

pri čemu je:

ΔH_5 -promjena molarne entalpije reakcije 5 u tablici 1, J/mol

$l_{s,c}$ -opseg katodnog kanala: $2W + 2h_c$, m

$k_{s,c}$ -koeficijent prijelaza topline između plina u katodnom kanalu i krutog djela, W/m^2K

9.4. Elektrokemijski model

Elektrokemijskim jednadžbama dobivamo radni napon gorive ćelije te razdiobu gustoće jakosti struje. Budući da su elektrode i ploče dobri vodiči pretpostavlja se konstantan napon duž ćelije.

Radni napon definiran je jednadžbom:

$$U = U_{OCV} - \eta_{OHM} - \eta_{act} - \eta_{conc} \quad (60)$$

Pri čemu je:

U	-radni napon gorivog članka, V
U_{OCV}	-napon otvorenog kruga, V
η_{ohm}	-pad napona uslijed ohmskog otpora, V
η_{act}	-pad napona uslijed aktivacije reakcije, V
η_{conc}	-pad napona uslijed promjena koncentracija, V

Napon otvorenog kruga računamo iz Nernstove jednadžbe (11):

$$U = U_{OCV} = U_0(T_s) + \frac{RT_s}{2F} \ln \left[\frac{x_{H_2} x_{O_2}^{0.5} (p_c/p_{ref})^{0.5}}{x_{H_2O}} \right] \quad (61)$$

$$U_0(T_s) = 1.2723 - 2.7645 \cdot 10^{-4} T_s \quad (62)$$

Ohmski gubici posljedica su otpora prolasku iona kroz elektrolit, elektrona kroz elektrode te kontakta između komponenata gorive ćelije. Ovaj pad napona je proporcionalan lokalnoj gustoći jakosti struje i unutarnjem ohmskom otporu:

$$\eta_{ohm} = jR_{ohm} \quad (63)$$

pri čemu je:

R_{ohm}	-unutarnji ohmski otpor, Ωm^2
-----------	---------------------------------------

Unutarnji ohmski otpor računa se prema:

$$R_{ohm} = \frac{\tau_a}{\sigma_a} + \frac{\tau_{el}}{\sigma_{el}} + \frac{\tau_c}{\sigma_c} \quad (64)$$

pri čemu je:

τ_a -debljina anode, $\tau_a = 500 \cdot 10^{-6}$ m [9]

τ_c -debljina katode, $\tau_c = 50 \cdot 10^{-6}$ m m [9]

τ_{el} -debljina elektrolita, $\tau_{el} = 20 \cdot 10^{-6}$ m [9]

σ_a -električna vodljivost anode, $\sigma_a = 8 \cdot 10^4$ 1/(Ω m) [9]

σ_c -električna vodljivost katode, $\sigma_c = 8 \cdot 10^3$ 1/(Ω m) [9]

σ_{el} -električna vodljivost elektrolita, $\sigma_{el} = 3.34 \cdot 10^4 e^{\frac{-10300}{T_s}}, 1/(\Omega\text{m})$ [9]

Pad napona zbog aktivacije reakcije posljedica je energetskih barijera koja treba nadvladati na elektrodama da bi elektrokemijska reakcija mogla započeti. Računa se prema izrazu:

$$\eta_{act} = \frac{RT_s}{n_e F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j}{2j_{0,a}} \right) + \frac{RT_s}{n_e F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j}{2j_{0,c}} \right) \quad (65)$$

pri čemu je:

n_e -broj izmijenjenih elektrona u elektrokemijskoj reakciji

$j_{0,a}$ -površinska gustoća jakosti struje na anodi u ravnotežnom stanju, A/m²

$j_{0,c}$ -površinska gustoća jakosti struje na katodi u ravnotežnom stanju, A/m²

U ravnotežnom stanju (pri ravnotežnom potencijalu) struja ne teče kroz elektrodu. No, ravnotežno stanje je dinamičko, tj. reakcije na elektrodi se odvijaju jednakim brzinama u oba

smjera zbog čega se javljaju struje jednake jakosti koje se poništavaju. To je upravo ta struja j_0 . Također ju možemo zamisliti kao pokazatelj brzina oksidacije i redukcije na elektrodi u ravnotežnom stanju [20].

Jakosti struje u ravnotežnom stanju računaju se prema:

$$j_{0,a} = \beta_a \left(\frac{p_a x_{H_2,a}}{p_{ref}} \right) \left(\frac{p_a x_{H_2O,a}}{p_{ref}} \right)^{-0.5} \exp \left(-\frac{E_{A,a}}{RT_s} \right) \quad (66)$$

$$j_{0,c} = \beta_c \left(\frac{p_a x_{O_2,c}}{p_{ref}} \right)^{0.25} \exp \left(-\frac{E_{A,c}}{RT_s} \right) \quad (67)$$

pri čemu je:

- β_a -preeksponencijalni koeficijent za anodu, $\beta_a = 8 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$ [9]
- $E_{A,a}$ -specifična aktivacijska energija reakcija na anodi, $E_{A,a} = 140\,000 \text{ J/mol}$ [9]
- β_c -preeksponencijalni koeficijent za katodu, $\beta_c = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$ [9]
- $E_{A,c}$ -specifična aktivacijska energija reakcija na katodi, $E_{A,c} = 137\,000 \text{ J/mol}$ [9]

Pad napona zbog promjene koncentracija javlja se kada su ulazni tokovi reaktanata i izlazni tokovi produkata u pore elektrode sporiji nego što je potrebno, te se javljaju gradijenti koncentracija duž elektrode. Taj pad napona definiran je jednadžbom:

$$\eta_{conc} = -\frac{RT_s}{n_e F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (68)$$

pri čemu je:

- j_L -granična vrijednost gustoće jakosti struje, $j_L = 12\,000 \text{ A/m}^2$ [9]

Prosječna vrijednost gustoće jakosti struje koja predstavlja opterećenje trošila definirana je jednačbom:

$$J = \frac{1}{l} \int_0^l j dz \quad (69)$$

Sumarna jednačba elektrokemijskog modela (60) u sebi sadrži radni napon članka. Strogo gledajući on je drugačiji u svakoj prostornoj točki članka. No budući da pretpostavljamo konstantan napon duž članka on mora biti jednak u svakoj točki. Pitanje je napon koje točke uzeti kao radni. Uzima se napon u zadnjoj točki, dakle na izlazu iz katode, budući da tamo poprima najmanju vrijednost, a ostatak članka se onda spontano prilagođava tom najmanjem naponu [17].

10. STACIONARNO STANJE

Na temelju jednadžbi ispisanih u prethodnom poglavlju može se napraviti stacionaran model promatranog članka i to tako da se sve vremenske derivacije izjednače s nulom. Jednadžbe očuvanja mase i energije odnose se na pet plinova u anodnom kanalu te dva u katodnom. Jednadžbe koje čine model su: (43), (44), (46), (47), (49), (51), (53) te (60). Rješenje stacionarnog stanja dobiveno je diskretizacijom navedenih jednadžbi metodom konačnih diferencija (MKD). Ta metoda je vrlo praktična kod problema koji imaju jednostavne geometrije, poput pravocrtne kakva je u ovom slučaju.

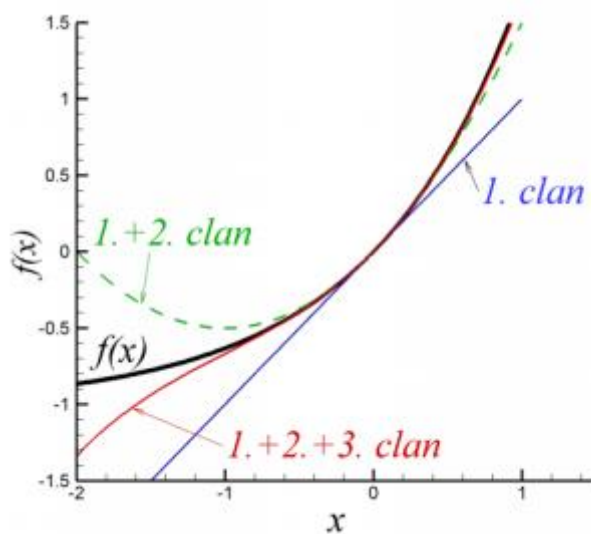
10.1. Metoda konačnih diferencija (MKD)

MKD se koristi za rješavanje običnih i parcijalnih diferencijalnih jednadžbi, pri čemu se one transformiraju u algebarske jednadžbe koje se jednostavnije rješavaju te su posebno pogodne za rješavanje računalom. Kako će se pokazati u nastavku, metoda se temelji na razvoju funkcije u Taylerov red oko neke točke x_0 u kojoj je poznata vrijednost funkcije. Pogodna je za jednodimenzionalne i višedimenzionalne probleme koji imaju pravilne geometrijske mreže; poput pravocrtnih, kvadrata ili kocke. Za složene 3D geometrije koriste se druge metode poput metode konačnih elemenata (MKE) i metode konačnih volumena (MKV).

Funkciju $f(x)$ moguće je u okolišu točke x_0 u kojoj je vrijednost funkcije $f(x_0) = f_0$ razviti u red potencija od $\Delta x = x - x_0$, prema Taylorovoj formuli koja glasi:

$$f(x) = f_0 + f'_0 \Delta x + \frac{1}{2} f''_0 (\Delta x)^2 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}_0 (\Delta x)^n \quad (70)$$

Sljedeća slika pokazuje navedeni razvoj funkcije. Vidljivo je da će aproksimacija biti točnija što se više članova uzima u obzir. U slučaju da uzmemo sve članove aproksimacije redom dobiveni polinom n -tog reda bi identično odgovarao promatranjoj funkciji. Također treba primijetiti da se uzimanjem samo određenih članova radi grešku koja je jednaka sumi svih članova koji nisu uzeti u obzir.



Slika 30. Razvoj funkcije Taylorovim redom oko točke x_0

Primjerice uzimanjem samo prva dva člana greška će biti:

$$O(\Delta x) = \frac{1}{6} f_0''' (\Delta x)^3 + \dots + \frac{1}{n!} f_0^{(n)} (\Delta x)^n \quad (71)$$

Također, iz slike 30 je vidljivo da je aproksimacija to točnija što smo bliže okolišu točke x_0 oko koje razvijamo red. Koliko blizu promatrane točke moramo biti da bismo dobili zadovoljavajući rezultat ovisi o tome koliko se brzo funkcija mijenja, tj. raste ili pada, u okolini točke x_0 , što se vidi iz prve derivacije funkcije. Zaključno, aproksimacija Taylorovim redom će biti to točnija što uzimamo više članova reda i što nam je manji $\Delta x = x - x_0$.

Sada možemo pokazati kako diskretizirati diferencijalnu jednadžbu, tj. opisati je pomoću niza algebarskih.

Želimo numerički riješiti diferencijalnu jednadžbu:

$$y' = \frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (72)$$

u prostornom intervalu $(0, T)$ uz rubni uvjet $y(0) = y_0$. Pri numeričkom rješavanju problema prostorni ili vremenski interval (ovisno o tipu problema) podijelimo na n diskretnih intervala veličine $\Delta x = T/n$, pri čemu je bitno da veličina intervala bude dovoljno mala s obzirom na

brzinu promjene funkcije $f(x)$. Točke u kojima računamo vrijednosti varijabli nazivamo čvorovima. Ako se funkcija y razvije u Taylorov red dobiva se sljedeći izraz:

$$y_{n+1} = y_n + y'_n \Delta x + \frac{1}{2} y''_n (\Delta x)^2 + \dots + \frac{1}{n!} y_n^{(n)} (\Delta x)^n \quad (73)$$

Odbacivanjem svih članova osim prva dva i izražavanjem prve derivacije dobiva se izraz:

$$y'_n = \frac{y_{n+1} - y_n}{\Delta x} \quad (74)$$

Ovim postupkom smo diferencijalnu jednadžbu (72) izrazili kao niz od $n-1$ algebarskih jednadžbi (74) pri čemu je n broj promatranih čvorova. Iz gornjeg izraza se vidi da je vrijednost funkcije $y = f(x)$ u nekoj točki $n+1$ ovisna o vrijednosti u točki n i koraku diskretizacije Δx .

Odmah ćemo pokazati i izraz za aproksimaciju druge derivacije. Ako želimo naći vrijednost u čvoru n , tada moramo znati vrijednosti u čvorovima $n+1$ i $n+2$:

$$y_{n+1} = y_n + y'_n \Delta x + \frac{1}{2} y''_n (\Delta x)^2 + \dots + \frac{1}{n!} y_n^{(n)} (\Delta x)^n \quad (75)$$

$$y_{n+2} = y_n + y'_n 2\Delta x + \frac{1}{2} y''_n (2\Delta x)^2 + \dots + \frac{1}{n!} y_n^{(n)} (n\Delta x)^n \quad (76)$$

Eliminacijom prvih derivacija iz gornjih jednadžbi dobivamo izraz:

$$y'' = \frac{-2y_{n+1} + y_n + y_{n+2}}{h^2} \quad (77)$$

Iz gornje jednadžbe je vidljivo da se druga derivacija aproksimira pomoću dvije točke, jedne ispred i jedne iza promatrane.

Sada možemo napisati sustav promatranih algebarskih jednadžbi.

10.2. Jednadžbe stacionarnog stanja

Promatrani sustav u svakoj točki ima trinaest varijabli: x_{CH_4} , x_{CO} , x_{CO_2} , x_{H_2} , x_{H_2O} , x_{N_2} , x_{O_2} , T_a , T_c , T_s , N_a , N_c , U , j , s time da je napon u svim točkama jednak.

Jednadžbe stacionarnog stanja glase:

$$\frac{1}{A_a} \left[N_{a,i} \frac{x_{k,i} - x_{k,i-1}}{\Delta z} \right] = Sm_{k,i} - x_{k,i} Sm_{a,i} \quad (78)$$

$$k \in \{CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O\}$$

$$\frac{1}{A_c} \left[N_{c,i} \frac{x_{k,i} - x_{k,i-1}}{\Delta z} \right] = Sm_{k,i} - x_{k,i} Sm_{c,i} \quad (79)$$

$$k \in \{O_2, N_2, \}$$

$$\frac{1}{A_a} \frac{N_{a,i} - N_{a,i-1}}{\Delta z} = Sm_{a,i} \quad (80)$$

$$\frac{1}{A_c} \frac{N_{c,i} - N_{c,i-1}}{\Delta z} = Sm_{c,i} \quad (81)$$

$$\frac{1}{A_a} \left[N_{a,i} \frac{h_{a,i} - h_{a,i-1}}{\Delta z} + h_{a,i} \frac{N_{a,i} - N_{a,i-1}}{\Delta z} \right] = Sh_{a,i} \quad (82)$$

$$\frac{1}{A_c} \left[N_{c,i} \frac{h_{c,i} - h_{c,i-1}}{\Delta z} + h_{c,i} \frac{N_{c,i} - N_{c,i-1}}{\Delta z} \right] = Sh_{c,i} \quad (83)$$

$$0 = \lambda_{s,i} \frac{T_{s,i+1} - 2T_{s,i} + T_{s,i-1}}{\Delta z^2} + Sh_{s,i} \quad (84)$$

$$U = U_{OCV} - \eta_{OHM} - \eta_{act} - \eta_{conc} \quad (85)$$

$$J = \frac{1}{L} \int_0^L j dz \quad (86)$$

Rubni uvjeti:

$$\frac{T_{s,2} - T_{s,1}}{\Delta z} = 0 \quad (87)$$

$$\frac{T_{s,i} - T_{s,i-1}}{\Delta z} = 0 \quad (88)$$

$$x_{CH_4,0}; x_{H_2O,0}; x_{H_2,0}; x_{CO_2,0}; x_{CO,0} \quad (89)$$

$$x_{O_2,0}; x_{N_2,0} \quad (90)$$

$$N_{a,0} = \frac{jLW}{U_F(8Fx_{CH_4,0} + 2Fx_{H_2,0} + 2Fx_{CO,0})} \quad (91)$$

$$N_{c,0} = \frac{jLWU_a}{4Fx_{O_2,0}} \quad (92)$$

Gore navedene jednadžbe postavljaju se za svaku promatranu točku, dok na rubovima vrijede rubni uvjeti. U nastavku će se izložiti rezultati modela.

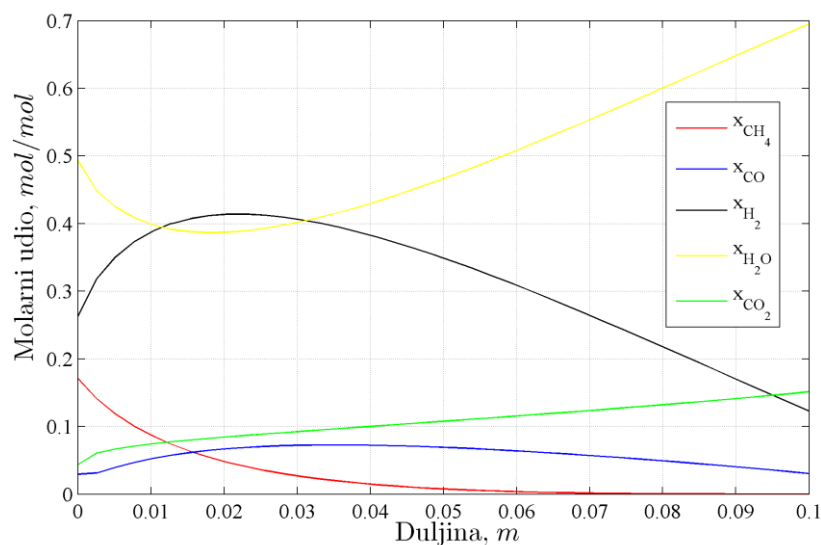
10.3. Rezultati stacionarnog modela

Kod izračuna stacionarnog modela korišteni su sljedeći rubni uvjeti:

Tablica 4. Vrijednosti ulaznih veličina

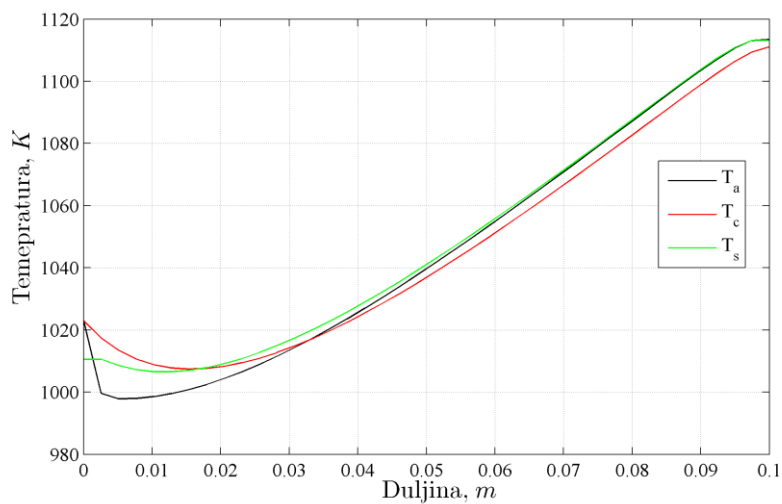
Veličina	Vrijednost	Mjerna jedinica
$x_{CH_4,0}$	0,171	mol/mol
$x_{H_2O,0}$	0,4934	mol/mol
$x_{CO_2,0}$	0,0436	mol/mol
x_{CO}	0,0294	mol/mol
x_{H_2}	0,2626	mol/mol
x_{O_2}	0,21	mol/mol
x_{N_2}	0,79	mol/mol
$T_{a,0}$	1023	K
$T_{c,0}$	1023	K
J	5000	A/m ²

U nastavku ćemo prikazati zanimljive grafove dobivene opisanim modelom te ih pobliže objasniti. Pogledajmo najprije promjenu molarnih udjela u anodnom kanalu prikazanu na slici 31. Iz slike je vidljivo da nakon ulaska goriva u anodni kanal molarni udio metana i vode ubrzano pada, dok molarni udio vodika raste. To znači da je reakcija reformiranja metana brža, tj. intenzivnija na ulazu zbog visokog molarnog udjela. Metan je gotovo potpuno reformiran do otprilike $z = 0.07$ m. Nakon što reakcija prođe područje kojim dominira reakcija reformiranja metana vidimo promjene i u molarnim udjelima vodika i vode. Dominantnija postaje reakcija oksidacije vodika, kojom se on troši i nastaje voda. Zbog toga krivulja vodika ima silazni a vode uzlazni karakter.



Slika 31. Promjena molarnih udjela po duljini u anodnom kanalu

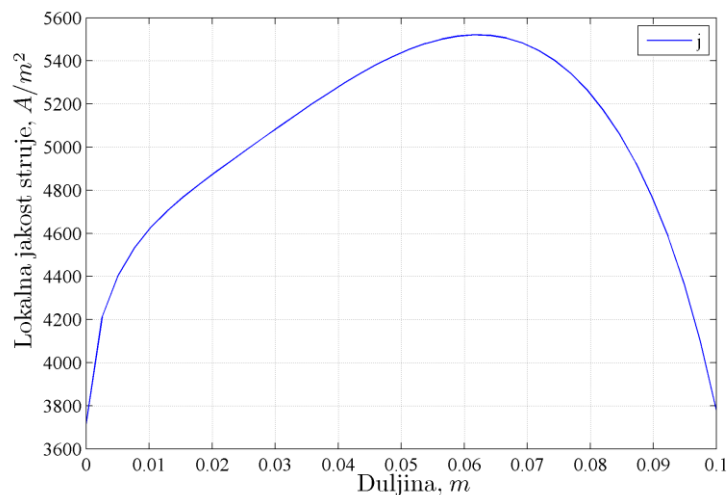
Na sljedećoj slici prikazana je distribucija temperature.



Slika 32. Promjena temperatura po duljini

Vidimo da sve tri temperature pokazuju padajući karakter odmah nakon ulaska u kanal. Razlog tome je vrlo endoterman karakter reakcije reformiranja metana (vidljivo u tablici 1). Naravno da T_a u anodnom kanalu pokazuje najveći pad budući da se reakcija u njemu i odvija. Kako reakcija reformiranja slabi i jača vrlo egzotermna reakcija oksidacije vodika tako rastu i temperature.

Zadnje promotrimo distribuciju lokalne jakosti struje po duljini prikazane na sljedećoj slici.

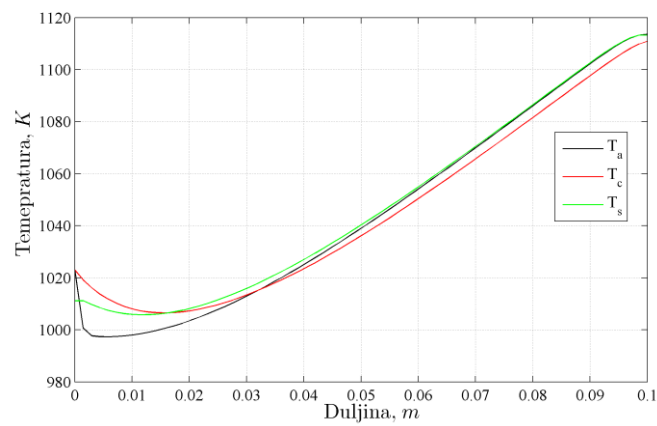


Slika 33. Promjena lokalne jakost struje po duljini

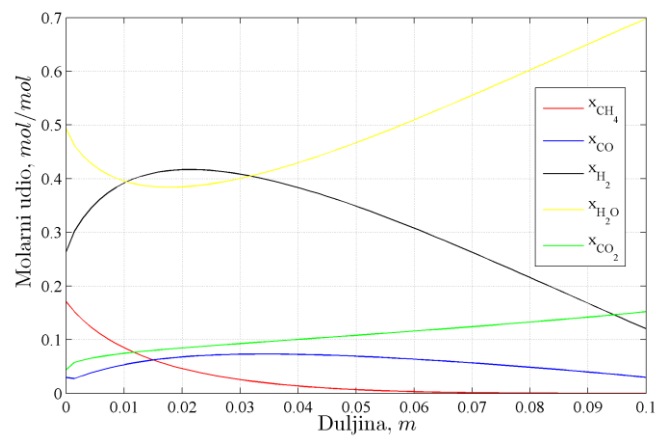
Lokalna jakost struje najviše ovisi o molarnoj koncentraciji vodika i temperaturi T_s . Na ulazu u članak jakost struje je mala zbog male molarne koncentracije vodika. Kako se povećava molarni udio povećava tako i ona raste. Kada počinje intenzivno trošenje vodika tada pada i jakost struje. Budući da su elektrode dobri vodiči električne struje te je napon jednak u svim prostornim točkama, gore prikazana krivulja je rezultat lokalne prilagodbe jakost struje da bi se održao taj konstantan napon [10]. Napon dobiven za ovo stacionarno stanje iznosi 0.6987 V.

Gornje slike napravljene su za 40 segmenta. Pogledajmo kako krivulje izgledaju za 70, prikazane na donjim slikama. Vidljivo je da su krivulje temperatura i molarnih udjela gotovo identične, dok krivulja lokalne jakost struje pokazuje nešto niže vrijednosti.

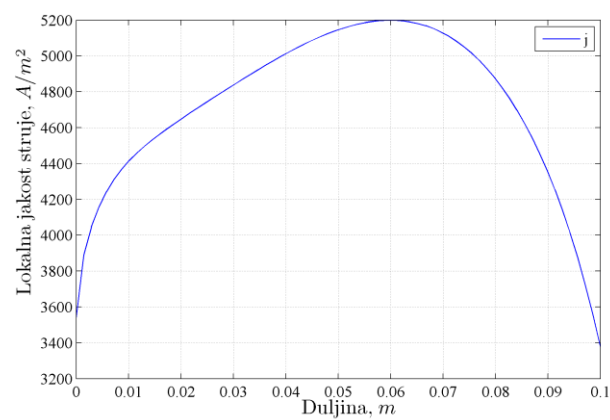
Na temelju računalnog modela moguće je istražiti utjecaj promjene parametara na stacionarno stanje. U sljedećem poglavlju primjera radi bit će pokazan utjecaj molarnog protoka zraka koji se može koristiti za toplinsku regulaciju.



Slika 34. Profili temperature za 70 segmenata



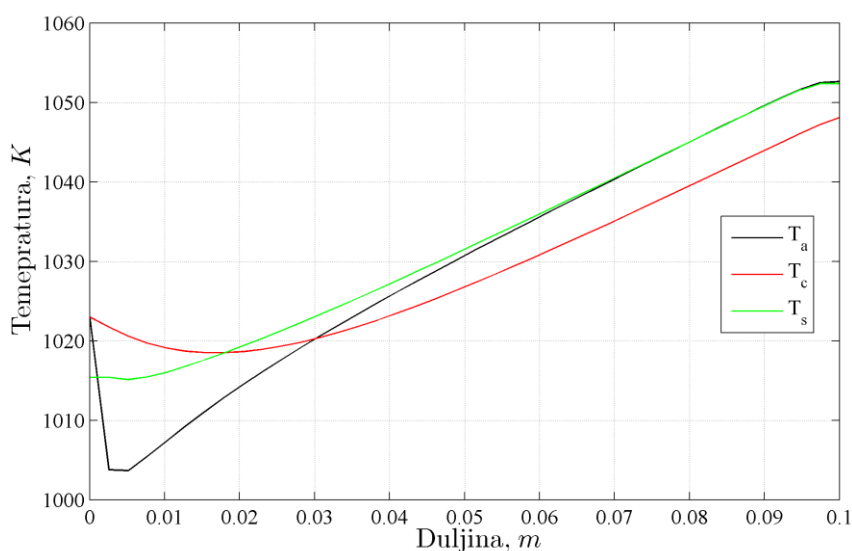
Slika 35. Profili molarnih udjela za 70 segmenata



Slika 36. Profil jakost struje za 70 segmenata

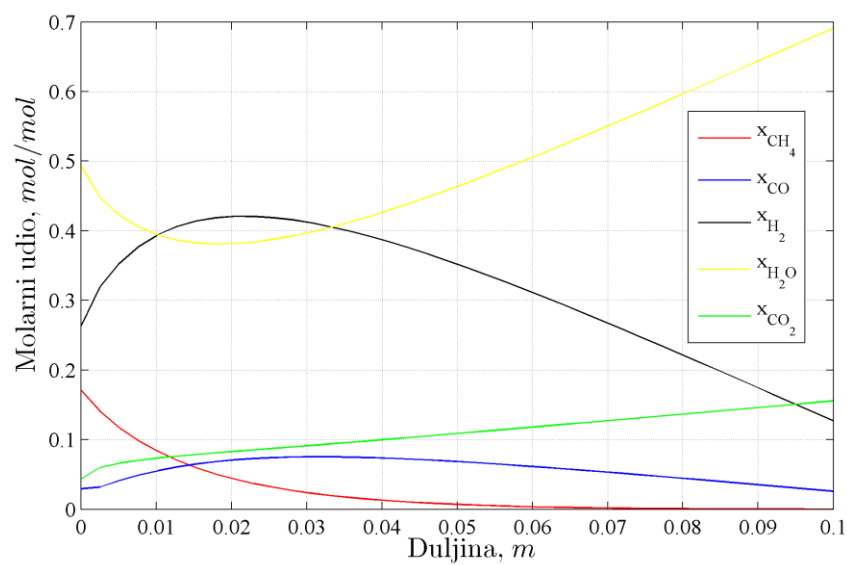
10.4. Utjecaj molarnog protoka zraka

Zbog visokih temperatura koje se javljaju kod SOFC problem postaju temperaturna naprezanja i dilatacije. Jedna od poteškoća koja se može javiti kao posljedica jest nezadovoljavajuće brtvljenje. Budući da se pri izradi koriste materijali različitih fizikalnih svojstava problem je dodatno otežan. Jedan od načina temperaturne regulacije jest putem molarnog protoka zraka u katodnom kanalu. Povećanjem molarnog protoka padaju temperature. Prema jednadžbi (20) izračunat je minimalan molarni protok potreban da se podmiri potrošnja, te stoga njegovo smanjenje ispod te vrijednosti nema smisla. Njegovim povećanjem padaju temperature. Pogledajmo primjerice promjenu temperatura kod četiri puta većeg protoka od onog izračunatog jednadžbom (20), prikazanu na sljedećoj slici.

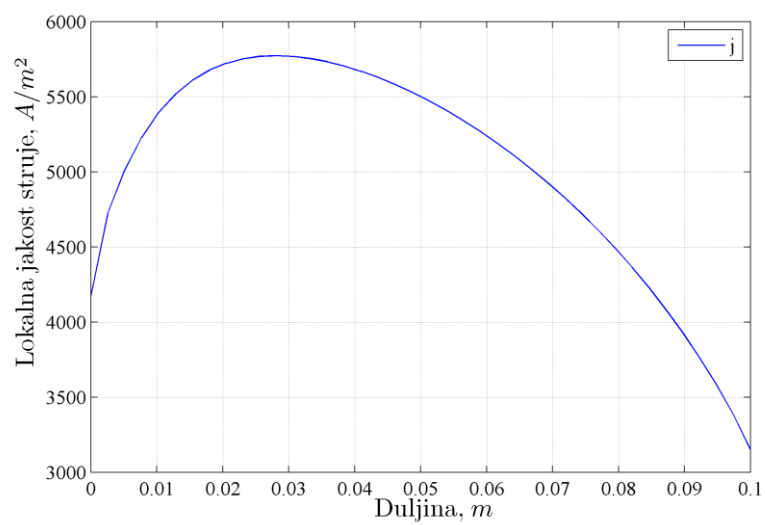


Slika 37. Promjena temperature za 4Nc

Vidimo da oblik krivulja ostaje vrlo sličan kao kod 1Nc (slika 32) ali su vrijednosti bitno niže. Dakle može se zaključiti da je povećanje molarnog protoka zraka učinkovit, te jednako važno, jednostavan način temperaturne regulacije. Nedostatak je povećanje snage ventilatora koji upuhuje zrak. Promotrimo i ostale krivulje. Vidljivo je da kod molarnih udjela nema većih promjena. Rekli smo da lokalna jakost struje najviše ovisi o molarnom udjelu vodika i temperaturi T_s . Stoga je za očekivati značajniju promjenu s promjenom temperature, što se i vidi iz slike 36. Napon u ovom slučaju iznosi 0,685.



Slika 38. Promjena molarnih udjela kod 4Nc



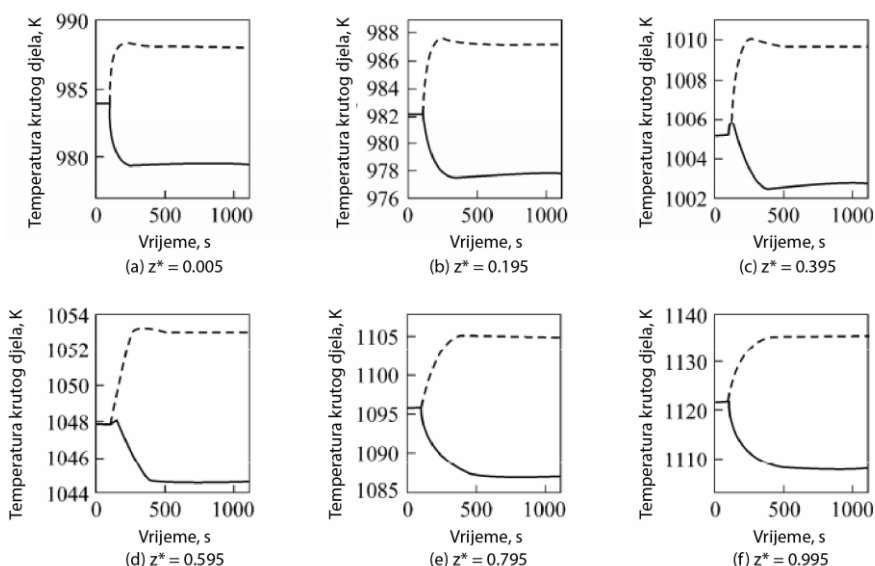
Slika 39. Promjena lokalne jakosti struje za 4Nc

11. NESTACIONARNO STANJE

Nestacionarni model promatranog gorivog članka može se napraviti korištenjem istih jednadžbi kao i kod stacionarnog stanja uzimajući u obzir i vremenske derivacije. Iako se u sklopu ovog rada nije izradio nestacionaran model, svejedno će se promotriti i opisati takvo ponašanje gorivog članka. Promotri ćemo utjecaj promjene nametnuto opterećenja, protoka zraka te protoka goriva. Grafovi su preuzeti iz [9] u kojem se koristi identičan matematički model.

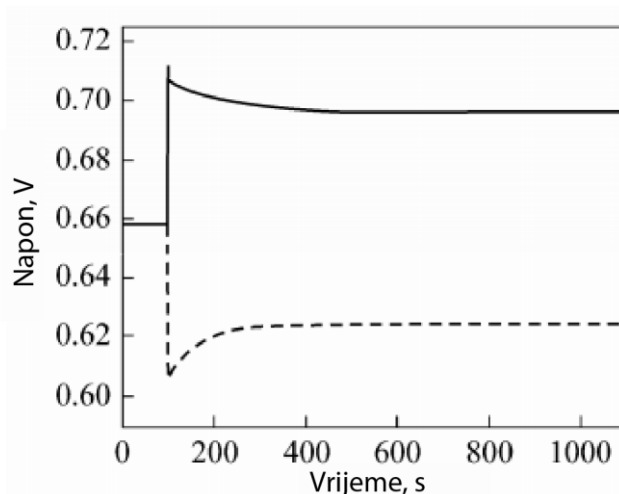
11.1. Utjecaj promjene nametnutog opterećenja

U vremenu $t = 100$ s će se nametnuto opterećenje skokovito promijeniti (eng. *step change*) sa 5000 A/m^2 na 6000 i 4000 A/m^2 . Na slici 40 prikazana je promjena temperature krutog djela (SOLID) u različitim prostornim točkama. Na apscisi se nalaze bezdimenzijske vrijednosti duljine, dakle z/l . Puna crta označava jakost struje 4000 A/m^2 a crtkana 6000 A/m^2 . Vidljivo je da temperatura rase s porastom nametnutog opterećenja, te pada s njegovim padom. Prijelazne pojave do uspostave novog stacionarnog stanja traju oko 400 s.



Slika 40. Promjena temperature krutog djela s promjenom nametnutog opterećenja [9]

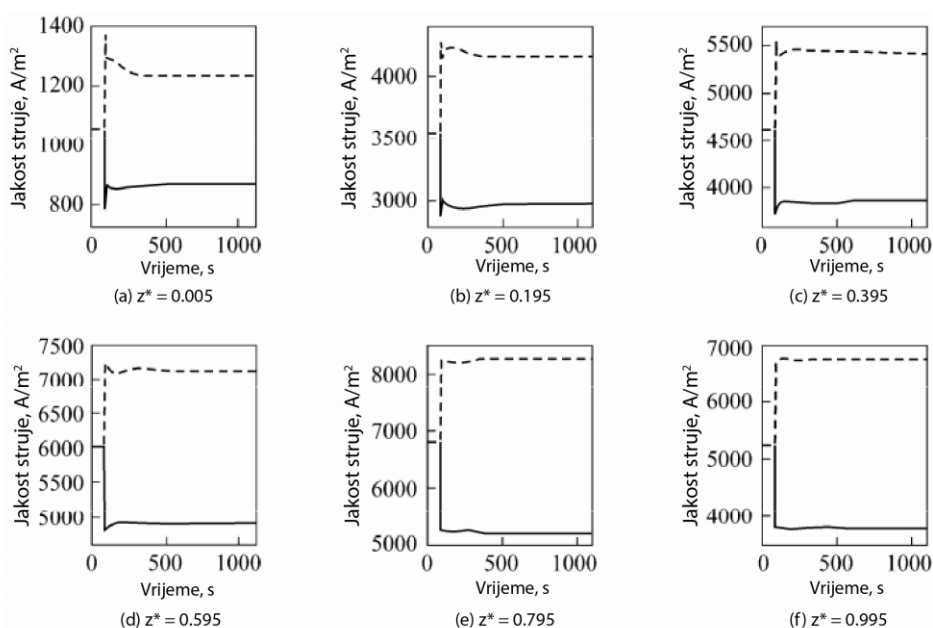
Promotrimo također promjenu napona za iste nametnute promjene. Rezultati su prikazani na slici 41.



Slika 41. Promjena napona s promjenom nametnutog opterećenja [9]

Vidljivo je da porastom opterećenja pada napon, kao što je već navedeno, a njegovim padom napon raste. Također je zanimljivo uočiti kratak porast napona iznad, tj. ispod vrijednosti novog stacionarnog stanja (eng. *voltage overshoot*). Ta pojava se može objasniti ovako: odmah nakon pada nametnutog opterećenja, temperatura krutog djela je još uvijek visoka, dok se padovi napona smanjuju zbog smanjenja opterećenja. To omogućuje nagli porast napona, koji traje vrlo kratko. Naime, zbog smanjenog opterećenja gotovo trenutno pada i proizvodnja topline što uzrokuje pad temperature, a time pak rast padova napona. Zbog toga napon vrlo brzo padne na vrijednost novog stacionarnog stanja. Kod porasta nametnutog opterećenja odvijaju se suprotne pojave (to se i vidi i iz simetrije grafa).

Pogledajmo promjenu lokalne jakosti struje, prikazanu na slici 42. Na apscisi je i u ovom slučaju bezdimenzijska prostorna koordinata. Vidljivo je da prijelazne pojave variraju od točke do točke. Za točke bliže nuli prijelazne pojave traju dulje dok za one na samom kraju traju vrlo kratko.

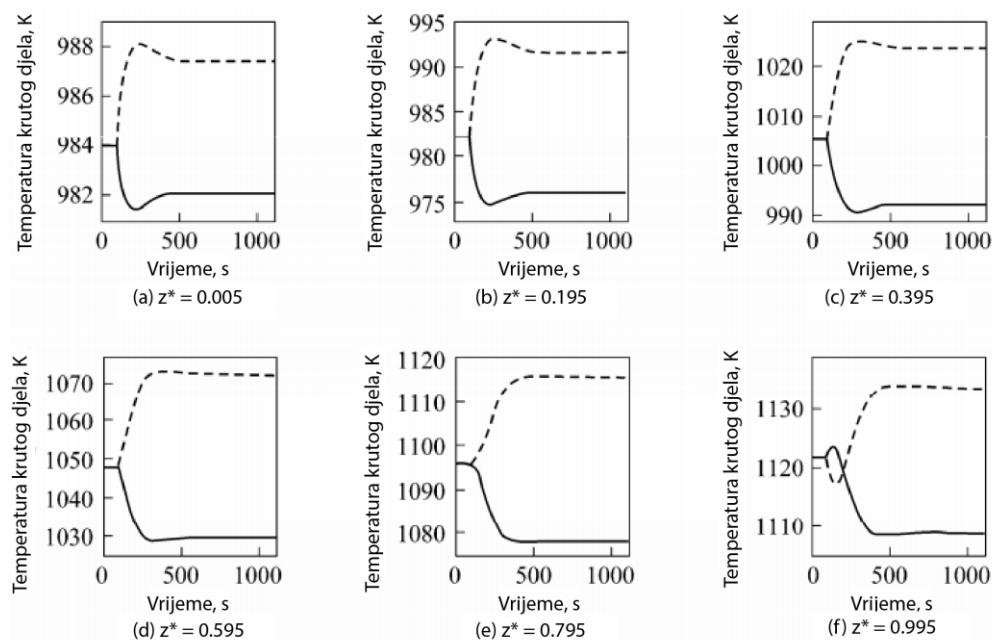


Slika 42. Promjena lokalne jakosti struje s promjenom opterećenja [9]

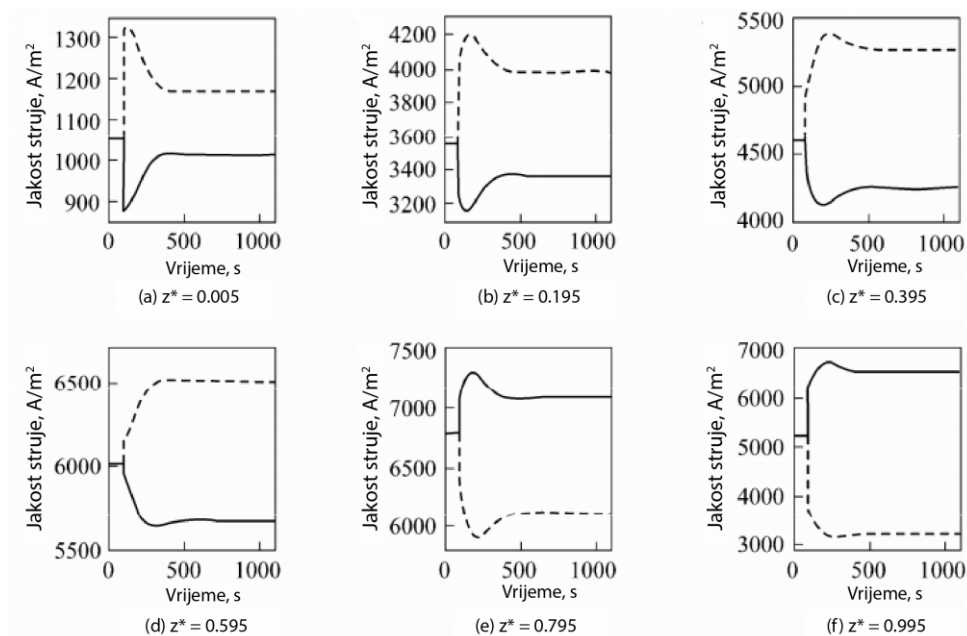
11.2. Promjena ulaznog protoka goriva

Promotrimo kako se članak ponaša pri skokovitoj promjeni ulaznog protoka goriva, koja je također nametnuta u $t = 100$ s. Promjena ulaznog protoka ostvarena je kroz promjenu stupnja iskoristivosti goriva sa 0.8 na 0.7 te 0.9.

Pogledajmo prvo promjenu temperature krutog djela. Kao što je već objašnjeno, smanjenjem stupnja iskorištenja goriva protok goriva raste i obratno. Na slici 43 prikazana je promjena temperature krutog djela. Vidljivo je da povećanjem protoka goriva pada temperatura. To je posljedica pojačane endotermne reakcije reformiranja goriva zbog veće količine goriva. Prijetimo također da na izlazu iz članka ($z^* = 0.995$) temperatura krutog djela doživi skok preko vrijednosti novog stacionarnog stanja. Taj skok povezan je s lokalnom gustoćom jakosti struje kao što je prikazano na slici 44.



Slika 43. Promjena temperature krutog djela s promjenom protoka goriva [9]

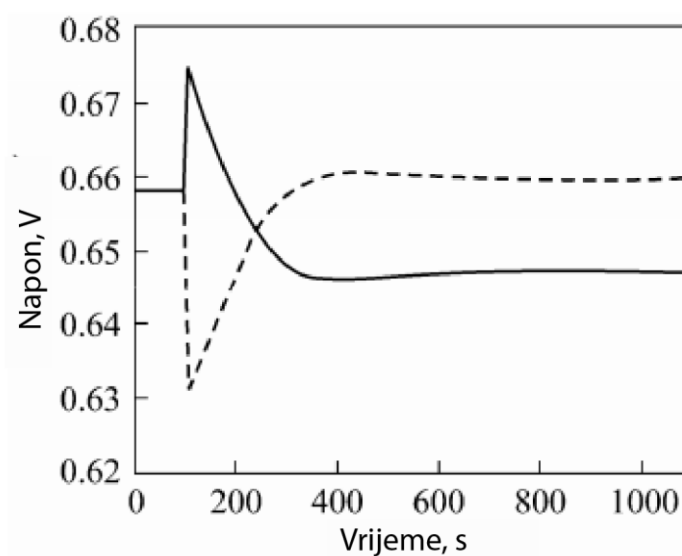


Slika 44. Promjena lokalne jakosti struje s promjenom protoka goriva [9]

Nakon skokovite promjene ulaznog protoka goriva jakost struje se brzo mijenja zbog trenutne promjene molarnih udjela H_2 i H_2O , a nakon toga slijedi sporija promjena zbog utjecaja temperature krutog djela dok se konačno ne uspostavi novo stacionarno stanje. Također je

zanimljivo uočiti da u nekim prostornim točkama jakost struje raste dok u drugima pada za istu promjenu protoka (primjerice slika 44 f). Uzrok tome nije još dovoljno istražen da bi se mogao izvući definitivni zaključak.

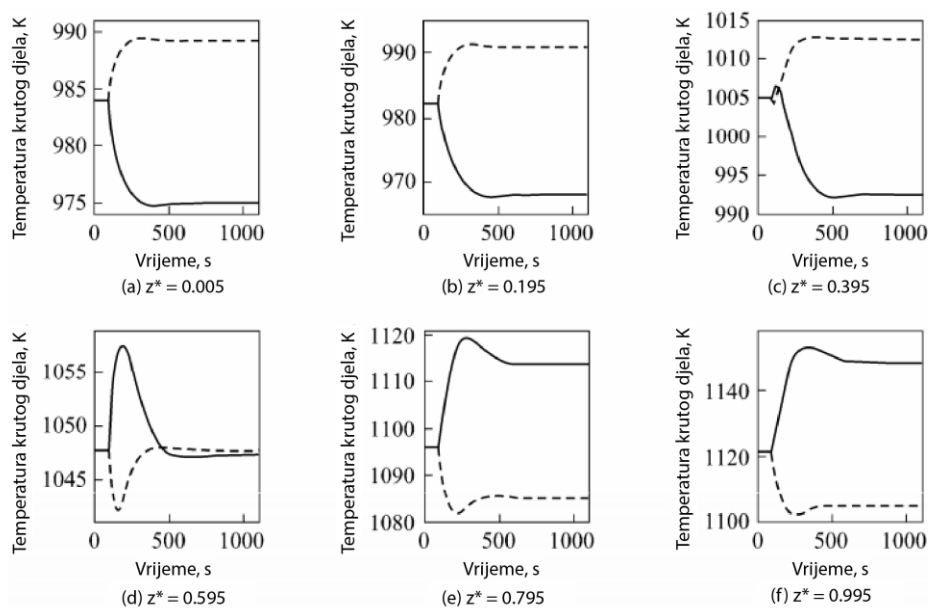
Promjena napona prikazana je na slici 45. Vidljivo je da se i u ovom slučaju napon trenutno poveća iznad vrijednosti novog stacionarnog stanja. Trenutno povećanje napona posljedica je povećanog molarnog udjela H_2 dok je pad koji slijedi posljedica pada temperature krutog djela, i obratno.



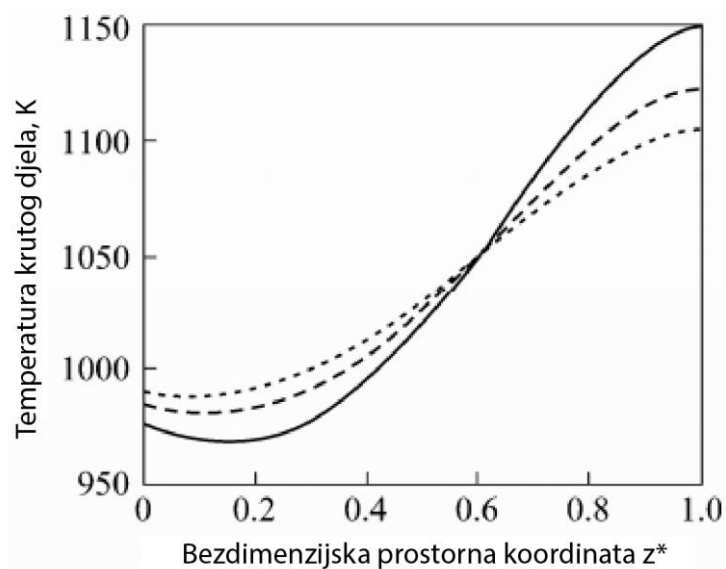
Slika 45. Promjena napona s promjenom protoka goriva [9]

11.3. Promjena ulaznog protoka zraka

Promjena protoka zraka ostvarena je mijenjanjem faktora pretička zraka. Promotrit ćemo skokovitu promjenu faktora pretička zraka u trenutku $t = 100$ sa 7.5 na 5.5 i 9.5. Ponovno ćemo prvo promotriti promjenu temperature krutog djela prikazanog na slici 46. Iz donje slike vidljivo je da u nekim točkama temperatura raste dok u drugima pada. No općenito temperatura pada s porastom protoka zraka kao što je prikazano na sljedećoj slici, koja predstavlja stacionarna stanja s navedenim faktorima pretička zraka.

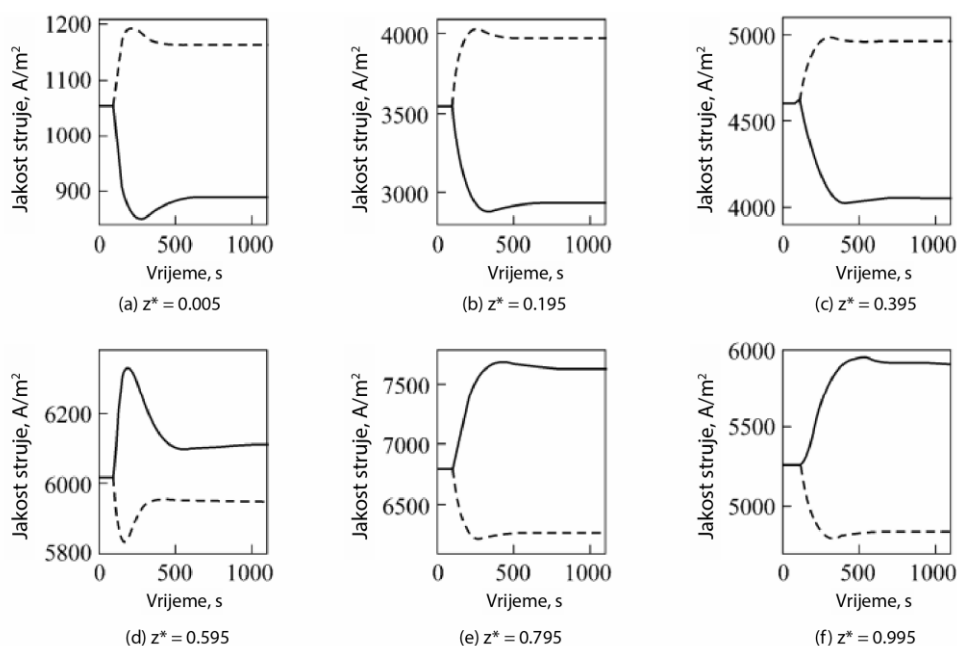


Slika 46. Promjena temperature krutog djela s promjenom pretička zraka [9]



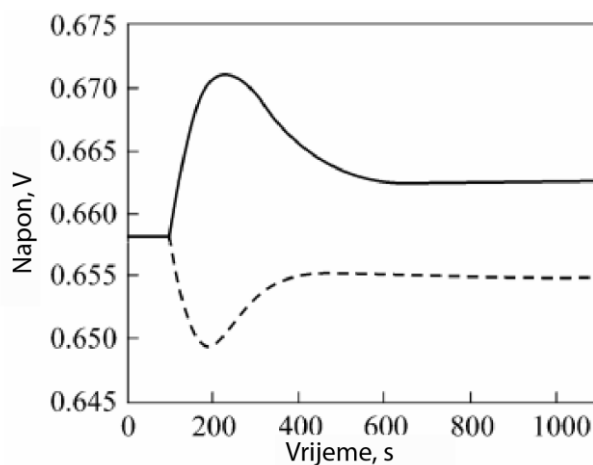
Slika 47. Temperatura krutog djela za tri faktora pretička zraka [9]

Na sljedećoj slici prikazana je lokalna jakost struje. I u ovom slučaju na nekim mjestima vidimo porast a nekima pad jakosti struje. Na promjenu lokalne jakosti struje najviše utječe temperatura krutog djela dok molarni udio kisika ima mali utjecaj.



Slika 48. Promjena lokalne jakosti struje s promjenom protoka zraka [9]

Za kraj pogledajmo dinamički odaziv napona prikazanog na sljedećoj slici.



Slika 49. Promjena napona s promjenom protoka zraka [9]

Trenutna promjena vrijednosti napona posljedica je promjene u molarnom udjelu kisika, dok nakon toga najveći utjecaj ima temperatura krutog djela.

12. ZAKLJUČAK

U diplomskom radu razvijen je i opisan matematički model SOFC tipa gorivog članka. Dobiveni rezultati dobro se slažu s [9]. Prikazane su distribucije temperatura, molarnih udjela te lokalne gustoće jakosti struje po duljini članka.

Računalne simulacije provedene su u programskom paketu Matlab, koristeći metodu konačnih diferencija za formiranje sustava nelinearnih algebarskih jednadžbi koje su se zatim rješavale integriranim rješavačem (eng. *solver*) *fsolve*. Prikazani su profili za 40 i 70 segmenata. Vidljivo je da su profili temperatura i molarnih udjela identični dok jakost struje pokazuje samo malo manje vrijednosti za 70 segmenata. Najviše problema u modelu uzrokovala je varijabla j , lokalna jakost struje. Isprva se za izračun te varijable iz elektrokemijskog modela koristio *fsolve*, no to se pokazalo kao krivi pristup. Umjesto toga napravljen je jednostavan kod koristeći Newtonovu metodu tangente koji je dao dobro rezultate. Problem je naime u tome što se *fsolve* jako oslanja na pretpostavku koju korisnik mora zadati, što je problematično kod varijabli koje mijenjaju vrijednosti u širokom rasponu.

LITERATURA

- [1] Aguiar, P.; Adjiman, C.S.; Brandon, N.P.: Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming, *Journal of Power Sources*, 2004.
- [2] Arpornwichanop, A; Patcharavorachot, Y.; Assabumrungrat, S.: Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming
- [3] Arsalis, A.: Thermoeconomic modeling and parametric study of hybrid SOFC – gas urbine – steam turbine power plants ranging from 1.5 to 10 MWe, *Journal of Power Sources*, 2008.
- [4] Braun R.J.; Klein S.A.; Reindl D.T.: Evaluation of system configurations for solid oxide fuel cell-based micro-combined heat and power generator sin residential applications, *Journal of Power Sources*, 2005.
- [5] Föger K.; Dahlmanns F.: Highly-efficient controllable Mchp system as part in a virtual power plant, *VGB PowerTech*, 2012.
- [6] Galović, A.: Termodinamika I, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2002.
- [7] Galović A.: Termodinamika II, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2002.
- [8] Huayang, Z; Kee, R.J: Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions, *Journal of Power Sources*, 2006.
- [9] Kang, Y.; Li, J.; Cao, G.; Tu, H.; Li J.; Yang J.: One-dimensional Dynamic Modeling and Simulation of a Planar Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009.
- [10] Kang, Y.; Li, J.; Cao, G.; Tu, H.; Li J.; Yang J.: A reduced 1D dynamic model of a planar direct internal reforming solid oxide uel cell for system research, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009.
- [11] Milewski, J.: The influence of fuel composition on Solid Oxide Fuel Cell obtained by using the advanced mathematical model, *Journal ofPower Tehcnologies*, 2011.
- [12] Nikooyeh K.; Ayodeji A.J.; Hill M.J.: 3D modeling fo anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane, *Journal of Power Sources*, 2007.
- [13] Prinkey, M.T.: SECA Core Technology Workshop, National Energy Technology Laboratory, 2004

- [14] Recknagle K.P.; Williford R.E.; Chick L.A.; Rector D.R.; Khaleel M.A.: Three-Dimensional Thermo-Fluid-Electrochemical Modeling of Planar SOFC Stacks Using the STAR-CD Commercial CFD Code, U.S. Department of Energy, 2003.
- [15] Silberberg, M.S.: Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, McGraw Hill, 2006.
- [16] Spivey, B.J.; Edgar, T.F.: Dynamic modeling, simulation and MIMO predictive control of a tubular solid oxide fuel cell, Journal of Process Control, 2012.
- [17] U.S. Department of Energy: Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), U.S. Department of Energy, Morgantown, 2004.
- [18] <http://www.carbonrecycling.is/>
- [19] <http://www.cfcl.com.au/bluegen/>
- [20] <http://electrochem.cwru.edu/ed/dict.htm#e41>
- [21] http://www.vaillant.hr/stepone/data/downloads/0f/2f/01/Letak_ecoPOWER.pdf

PRILOZI

I. CD-R disc